

УДК 66.095.26

**РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ,
ОБЛУЧЕННЫХ ПРИ 4,2° К**

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее было установлено протекание радиационной твердофазной полимеризации акрилонитрила (АН) при 77° К непосредственно в момент облучения [1, 2]. Однако этот интересный факт мог быть объяснен как с точки зрения гипотезы Н.Н. Семенова о реализации энергетической цепи, так и с точки зрения механизма «заранее заданной» цепи, предполагающего обычный активационный рост [3]. Исследование возможности полимеризации при температурах ниже 77° К позволило бы однозначно подтвердить или опровергнуть тот или иной механизм. Ниже приводятся данные о радиационной полимеризации АН и гексаметилциклогексилоксана (ГМЦТС), облучаемых при температуре жидкого гелия. Облучение стеклянных ампул (диаметром 3—4 мм) с мономером, заполненных теплообменным гелием, производили в специальном сосуде Дьюара с жидким гелием. Мощность дозы, создаваемая источником Co^{60} , составляла 510 рад/сек. После облучения ампулы размораживали до комнатной температуры и выход полимера определяли весовым путем.

На рисунке представлены кинетические кривые (начальные участки) полимеризации АН и ГМЦТС, облученных при 4,2° К. Так же, как и при 77° К [3, 4], полимеризация этих мономеров протекает без индукционного периода и без ускорения. Однако скорость полимеризации АН ($1.3\% \text{ Mрад}^{-1}$), облученного при 4,2° К, почти вдвое ниже скорости полимеризации этого мономера при 77° К. В случае же ГМЦТС наблюдается обратное явление — скорость полимеризации мономера, облученного при 4,2° К, выше скорости полимеризации при 77° К [4]. Вопрос о том, следует ли приписать эти изменения в скоростях по сравнению с 77° К изменению выхода радикалов в облучаемом при 4,2° К мономере или оно связано с изменением скорости роста полимерной цепи, можно будет решить лишь после определения выхода радикалов при 77 и 4,2° К. В настоящее время нами проводятся также калориметрические измерения тепловыделения в облучаемых при 4,2° К мономерах, которые покажут, протекает ли наблюдавшаяся полимеризация непосредственно в момент облучения или при последующем размораживании.

Поступило в редакцию

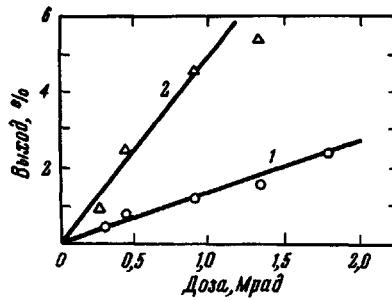
15 I 1966

И. М. Баркалов, Д. А. Гареева, В. И. Гольданский,

Н. С. Ениколопян, Ал. Ал. Берлин

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, Докл. АН СССР, **147**, 395, 1962.
2. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапопорт, Докл. АН СССР, **161**, 1368, 1965.
3. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, J. Polymer Sci., C4, 897, 1963.
4. Г. М. Трофимова, И. М. Баркалов, С. С. Кузьмина, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **161**, 882, 1965.



Кинетические кривые полимеризации АН (1) и ГМЦТС (2), облучаемых при 4,2° К. Мощность дозы 510 рад/сек.

И. М. Баркалов

Комментарий к статье “Радиационная полимеризация мономеров, облученных при 4.2° К”.

И.М. Баркалов, Д.А. Гареева, В.И. Гольданский, Н.С. Ениколопян, Ал.Ал. Берлин // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 1140.

Твердофазная полимеризация акрилонитрила и гексаметилциклогексилоксана была только началом. В поисках цепных реакций полимеризации, эффективно протекающих при низких температурах, мы остановились позже на формальдегиде. В работах [1–3] уже сообщалось о возможности радиационной полимеризации этого мономера при температурах, близких к 77 К. Эти работы носили качественный характер, поскольку выход полимера определяли лишь после размораживания и плавления облученного мономера. Это не позволило определить истинные скорости полимеризации при 77 К. При размораживании облученного формальдегида протекает эффективная постполимеризация, которая маскирует эффекты, происходящие непосредственно в ходе радиолиза образца при 77 К. Применение кинетической калориметрии [4] позволило раздельно исследовать эти процессы. Основные результаты изучения механизма твердофазной полимеризации формальдегида в диапазоне 5–150 К приведены в работах [5–14].

Было, в частности, установлено, что ниже 80 К скорость полимеризации постепенно перестает зависеть от температуры, т.е. наблюдается сильное отклонение от закона Аррениуса. При 5 К полимеризация протекает с высоким радиационным выходом $G(-M) = 1000$, характерным для цепных процессов. Таким образом, впервые прямым методом удалось наблюдать цепную реакцию при столь низких температурах. В дальнейшем для температурного интервала 5–80 К с использованием диатермического калориметра малой инерционности [4] было проведено измерение времени развития цепи в твердом формальдегиде. Теперь от измеренных времен развития цепи можно было перейти к определению длительности акта приращения одного звена мономера. Время присоединения одного звена стремится к постоянному значению 0.01 с, тогда как экстраполяция данных для 80–140 К по закону Аррениуса дала бы для этого времени невообразимо большую величину (около 100 лет при 5 К!). Таким образом, на примере радиационной полимеризации формальдегида впервые была продемонстрирована цепная реакция при температурах, близких к абсолютному нулю, и установлено существование низкотемпературного предела скорости химической реакции [14].

Далее был получен ряд экспериментальных данных, позволивших существенно сузить круг гипотез, предлагаемых для объяснения этого необычного явления. Если развитие цепи при столь низких температурах связано с туннельным переносом протона, то при замене его на дейтон, т.е. при полимеризации полностью дейтерированного формальдегида, скорость процесса должна резко снизиться. Результаты серии измерений показали, что скорость полимеризации дейтероформальдегида не отличается от скорости полимеризации формальдегида при 5–10 К. Таким образом, прямыми экспериментами показана

несостоительность гипотезы о туннелировании протона как лимитирующей стадии низкотемпературной полимеризации твердого формальдегида. Затем существование низкотемпературного предела скорости было установлено в ряде цепных и нецепных химических реакций [15]. Экспериментально были обнаружены системы, в которых химическая реакция протекает даже при температуре жидкого гелия, хотя и с малой, но вполне измеримой и при этом не зависящей от температуры скоростью. Сразу же после открытия низкотемпературного предела скорости реакции было предложено интерпретировать механизм данного явления в рамках концепции молекулярного туннелирования. Эта идея была впоследствии развита с учетом межмолекулярных колебаний системы [15–18].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chachaty C., Magat M., Ter-Minasyan L. // J. Polym. Sci. 1960. V. 48. P. 139.
2. Chachaty C. Theses. Paris, 1962.
3. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Enikolopian N.S., Terehova S.F., Trofimova G.M. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 4. Pt. 2. P. 909.
4. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 13. № 2. P. 337.
5. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2115.
6. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 7. С. 491.
7. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 4. С. 857.
8. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206. № 1. С. 147.
9. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 632.
10. Гольданский В.И., Франк-Каменецкий М.Д., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 1. С. 133.
11. Goldanskii V.I., Frank-Kamenetskii M.D., Barkalov I.M. // Science. 1973. V. 182. P. 1344.
12. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 565.
13. Гольданский В.И., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. С. 279.
14. Гольданский В.И., Баркалов И.М., Каплан А.М., Кирюхин Д.П., Абкин А.Д., Брук М.А., Герасимов Г.Н., Муромцев В.И., Финкельштейн Е.И. // Открытие № 188. Бюлл. изобретений. 1978. № 6. С. 3. // Вестн. АН СССР. 1978. № 7. С. 141.
15. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. // Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. С. 296.
16. Ovchinnikova M.Ya. // Chem. Phys. 1979. V. 36. P. 85.
17. Benderskii V.A., Goldanskii V.I., Ovchinnikov A.A. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 73. V. 492.
18. Trakhtenberg L.I., Klochikhin V.L., Pshezhetzky S.Ya. // Chem. Phys. 1981. V. 59. P. 191; V. 69. P. 121.