ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2008, том 50, № 2, с. 363–367

УДК 541.64:539.3:547.422

АВТОВОЛНОВОЙ РЕЖИМ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПИХЛОРГИДРИНА, ИНИЦИИРОВАННЫЙ ЛОКАЛЬНЫМ ХРУПКИМ РАЗРУШЕНИЕМ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ 77 К[1]

© 2008 г. Д. П. Кирюхин, Г. А. Кичигина

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Поступила в редакцию 22.05.2007 г.
Принята в печать 17.09.2007 г.

Осуществлен автоволновой режим полимеризации в предварительно радиолизованном стеклообразном эпихлоргидрине при 77 К. Инициирование бегущей волны полимеризации происходит в результате локального хрупкого разрушения образца. Скорость распространения фронта волны реакции достигает 15 мм/с при дозе предварительного облучения 680 кГр. Бегущая волна полимеризации обеспечивается действием положительной обратной связи между химическим превращением в твердом теле и его хрупким разрушением из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов. Процесс протекает по катионному механизму с раскрытием эпоксидного цикла в эпихлоргидрине.

Особенности радиационно-инициированной полимеризации эпихлоргидрина (**ЭХГ**) изучали в работах [1–3], основные итоги этих исследований подведены в монографии [4]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в интервале 77–313 К радиационная полимеризация ЭХГ протекает по ионному механизму, а при более высоких температурах – по радикальному. Основываясь на данных по выходу полимера, авторы приходят к сложной картине температурной зависимости скорости полимеризации. Эффективная энергия активации полимеризации, определенная из этих данных, в области 77–213 К оказалась равной 1.1 кДж/моль. При дальнейшем увеличении температуры (213–313 К) эффективность полимеризации уменьшается, и реакция имеет отрицательную энергию активации –10.9 кДж/моль. Выше 313 К скорость полимеризации снова резко возрастает (эффективная энергия активации 64.9 кДж/моль). Следует отметить, что выводы авторов [1–4] о механизме полимеризации ЭХГ в твердой фазе (температура плавления ЭХГ равна 210 К) и возможности цепного процесса при 77 К (радиационно-химический выход полимера при 77 К из приведенных данных равен 30 молекулам на 100 эВ поглощенной энергии) основаны на определении выхода полимера при комнатной температуре. При этом не учитывалась сложная картина фазовых превращений ЭХГ в интервале 77–210 К и возможность образования полимера в постэффекте в области фазовых превращений при нагревании образцов до комнатной температуры. Действительно, в нашей работе [5] показано, что в зависимости от условий приготовления образцов ЭХГ при 77 К может быть либо в кристаллическом, либо в стеклообразном состоянии. Причем оказалось, что радиационно-инициированная полимеризация в стеклообразном состоянии протекает существенно более эффективно, чем в кристаллическом.

Цель настоящей работы – определение условий реализации и исследование автоволнового процесса криополимеризации ЭХГ, инициированного локальным хрупким разрушением предварительно радиолизованных твердых образцов при 77 К.

Бегущие волны химического превращения были обнаружены при исследовании механизма химических реакций вблизи абсолютного нуля температур [6–8]. При локальном хрупком разрушении предварительно γ-облученного достаточно протяженного образца на свежеобразованной по-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

E-mail: kir@icp.ac.ru (Кирюхин Дмитрий Павлович).

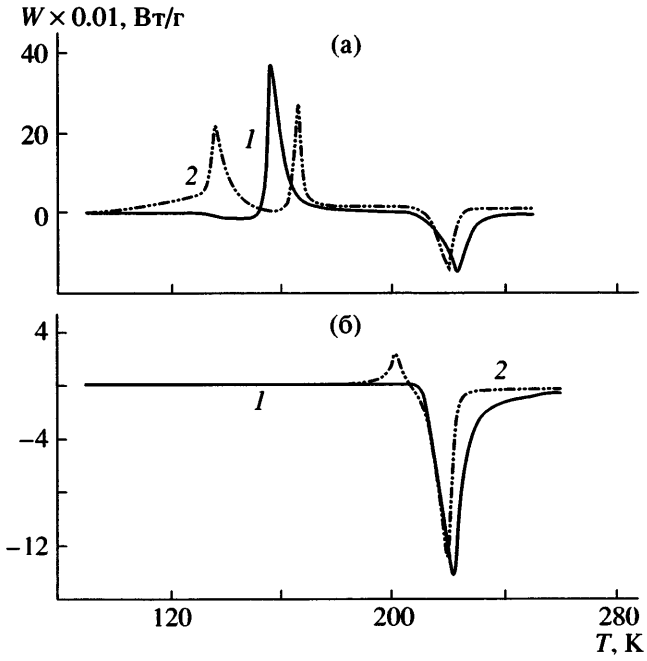

Рис. 1. Калориметрические кривые нагревания стеклообразного (а) и кристаллического (б), необлученного (*1*) и γ-облученного (*2*) образцов ЭХГ. Доза облучения 57 (а) и 600 кГр (б), температура облучения 77 K. *W* – тепловая мощность.

верхности возникает химическая реакция. Температурные или плотностные градиенты, образующиеся в ходе реакции, приводят к дальнейшему послойному диспергированию твердого образца и возникновению активной поверхности, на которой продолжается развитие реакции. Благодаря этой положительной обратной связи волна химического превращения распространяется по всему образцу. Такой автоволновой режим превращения наблюдался для целого ряда цепных химических реакций, в том числе и для полимеризации и сополимеризации при 4.2–77 K [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ЭХГ предварительно высушивали над безводным сульфатом магния и затем перегоняли ($T_{кип}$ = 390 K). Фазовое состояние и кинетику полимеризации исследовали на калориметрической установке [9].

Автоволновой режим полимеризации изучали в протяженных цилиндрических образцах (длина 100–150 мм, диаметр 5–7 мм). Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константанового микронагревателя, вмороженного в верхнюю часть образца. Импульс тока через нагреватель приводит к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение волны полимеризации регистрировали медь-константановыми термопарами, расположенными по оси образца на определенном расстоянии друг от друга, а также визуально с помощью кино- и фототехники.

Радиолиз образцов проводили на установке "Гамматок-100" γ-лучами ^{60}Co при 77 K, мощность дозы 1.0 Гр/с. Спектры ИК-поглощения в диапазоне 400–3600 $см^{-1}$ регистрировали на спектрометре "Perkin-Elmer". Образцы готовили в виде пленок полимера на пластинах бромистого калия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При охлаждении до 77 K со скоростью более 100 K/мин ЭХГ полностью переходит в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой нагревания такого образца (рис. 1а, кривая *1*) наблюдается переход из твердого стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость (T_c = = 130 K), кристаллизация в интервале 150–170 K и плавление мономера ($T_{пл}$ = 210 K).

Кристаллический ЭХГ получали, проводя "отжиг" образца в калориметре: нагревали стеклообразный ЭХГ вплоть до области предплавления с последующим замораживанием до 77 K. В этом случае на калориметрической кривой нагревания регистрируется только эндотермический пик плавления мономера (рис. 1б, кривая *1*).

После γ-облучения при 77 K и последующего нагревания ЭХГ протекает полимеризация мономера. Основной процесс полимеризации для стеклообразного ЭХГ наблюдается в области расстекловывания (рис. 1а, кривая *2*). Эффективная энергия активации полимеризации, определенная в серии опытов по начальным участкам калориметрических кривых нагревания, имеет среднее значение 14.2 кДж/моль в интервале 95–140 K. Эта величина существенно превышает значение, приведенное в работе [1] (1.1 кДж/моль). В отличие от стеклообразного мономера в кристаллическом радиолизованном образце незначительное тепловыделение, связанное с полимеризацией, наблюдается лишь в области предплавления (рис. 1б, кривая *2*). Выход полимера для кристал-

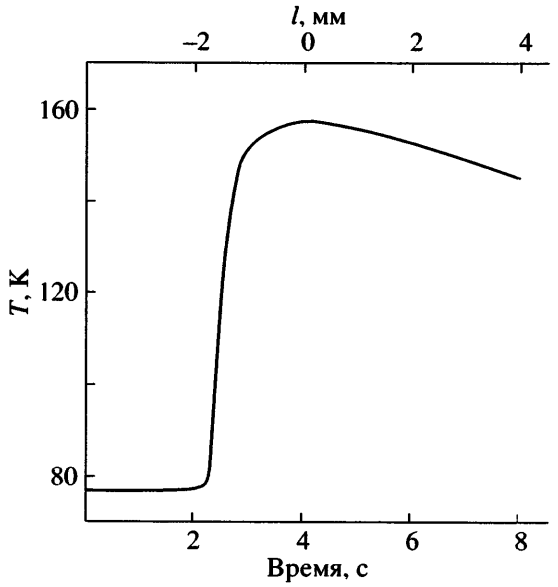

Рис. 2. Временна́я и пространственная развертка температурного профиля волны распространения реакции полимеризации ЭХГ при 77 K и дозе γ-облучения 320 кГр. Скорость распространения волны полимеризации 12 мм/с.

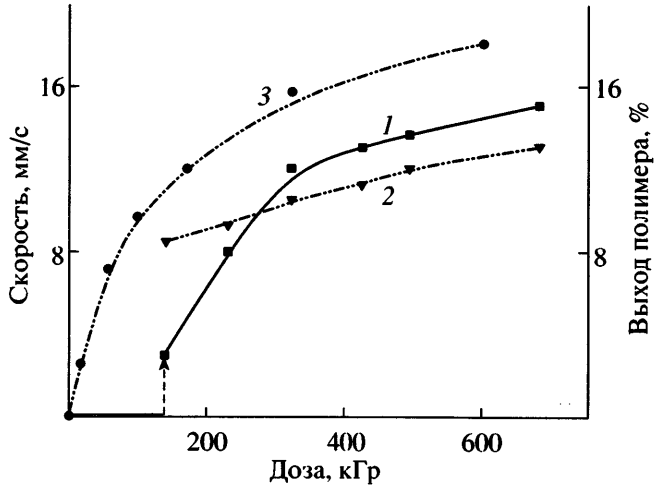

Рис. 3. Зависимости скорости волны полимеризации ЭХГ (*1*) и выхода полимера (*2*) от дозы предварительного облучения. Кривая (*3*) – данные работы [5] по термоактивированной постполимеризации предварительно облученных образцов.

лического ЭХГ составляет всего 5.7% в отличие от 18% для стеклообразного мономера (доза предварительного облучения при 77 K в обоих случаях 600 кГр).

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в ходе низкотемпературного радиолиза ЭХГ при 77 K происходит лишь накопление активных центров реакции, а полимеризация мономера протекает при последующем нагревании при более высоких температурах.

В работах [6–8] было показано, что инертные при 4.2–77 K системы могут быть активированы локальным хрупким разрушением твердых образцов. Действительно, локальное хрупкое разрушение стеклообразного ЭХГ, предварительно радиолизованного при 77 K, приводит к возникновению волны полимеризации мономера. Фронт волны полимеризации быстро распространяется по всему образцу, что легко прослеживается визуально по изменению цвета образца. На рис. 2 показан характерный профиль автоволны полимеризации во временной и пространственной развертке, зафиксированный с помощью медь-константановых термопар, расположенных по оси образца. Основные особенности структуры бегущего фронта полимеризации ЭХГ близки к приведенным ранее для других криохимических автоволновых реакций [6]. Реакция полимеризации, как и в случае других криохимических автоволновых процессов, "включается" при 77 K, и температура во фронте волны быстро (0.3–0.4 с) повышается до максимального значения. Ширина фронта бегущей волны ~3–4 мм, критическое значение температурного градиента $dT/dx \approx 20$ K/мм. Максимальная температура во фронте волны достигает 157 K для дозы предварительного облучения 320 кГр.

Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного облучения представлена на рис. 3 (кривая *1*). Прежде всего отметим, что, как и в ранее изученных системах, где был реализован автоволновой режим низкотемпературного превращения, в исследуемой системе существует критическая доза предварительного γ-облучения, ниже которой автоволновой процесс полимеризации ЭХГ при 77 K не возбуждается. Пороговое значение дозы γ-облучения в данном случае составляет ~140 кГр. С увеличением дозы предварительного облучения при 77 K скорость распространения фронта волны полимеризации ЭХГ возрастает и составляет ~15 мм/с для дозы 680 кГр.

После прохождения волны полимеризации при 77 K образец размораживали до комнатной

температуры, непрореагировавший мономер удаляли в вакууме и гравиметрически определяли выход полимера. На рис. 3 (кривая *2*) представлена зависимость выхода полимера от дозы предварительного облучения. С увеличением дозы облучения выход полимера возрастает, достигая 13% для 680 кГр.

Поскольку разогрев во фронте волны (из-за выделения тепла при полимеризации) происходит за весьма короткое время, то его можно считать адиабатическим. Воспользовавшись известным значением теплоты полимеризации ЭХГ (95.4 кДж/моль [5]), по максимальной температуре разогрева во фронте волны можно определить глубину превращения мономера. Расчет глубины превращения по адиабатическому разогреву во фронте волны практически совпадает с гравиметрически определенным выходом полимера.

Для сравнения на рис. 3 (кривая *3*) показана также зависимость выхода полимера от дозы облучения при проведении реакции в режиме термоактивированной постполимеризации в ходе медленного нагревания предварительно облученных образцов (результаты работы [5]). Видно, что выход полимера в этом случае несколько выше, чем в режиме бегущей волны. Уменьшение выхода полимера в автоволновом режиме связано, видимо, с резким возрастанием температуры реакции во фронте волны, что может способствовать гибели активных центров, ведущих полимеризацию мономера.

Полимеризация ЭХГ протекает с раскрытием эпоксидного цикла. В спектрах ИК-поглощения полученного полимера в отличие от ЭХГ наблюдаются интенсивные полосы поглощения эфирных групп в области 1150 $см^{-1}$ и исчезают полосы ИК-поглощения в области 850–920 $см^{-1}$, обусловленные наличием эпоксидного цикла в мономере.

Для выяснения механизма реакции полимеризации ЭХГ в автоволновом режиме было изучено влияние различных ингибиторов. Установлено, что при введении в систему типичного ингибитора катионной полимеризации – пиридина (5%) наблюдается подавление автоволнового процесса в образцах, предварительно облученных дозами (200–680 кГр), превышающими критическую, необходимую для реализации процесса. Добавки гидрохинона (1–2%) – ингибитора радикальной полимеризации, не влияют на автоволновой режим полимеризации. Эти эксперименты позволяют предположить, что полимеризация ЭХГ в автоволновом режиме, как и термоактивированная [5], протекает по катионному механизму.

Отметим, что автоволновой режим полимеризации в кристаллическом ЭХГ реализовать не удается. Внесение локального возмущения (хрупкое разрушение) при 77 K в кристаллический ЭХГ, подвергнутый предварительному облучению дозой 1000 кГр (что существенно больше критического значения дозы для стеклообразного ЭХГ ~140 кГр), к возникновению волны полимеризации не приводит. Это естественно связать с существенно менее эффективной полимеризацией мономера в кристаллической фазе.

Таким образом, γ-облучение при 77 K кристаллического и стеклообразного ЭХГ обеспечивает накопление активных центров полимеризации. Полимеризация мономера в таких предварительно облученных образцах в отсутствие локальных возмущений (хрупкого разрушения) происходит при дальнейшем нагревании – в основном в области расстекловывания (для стеклообразного ЭХГ) или плавления мономера (для кристаллического ЭХГ). Однако организация локального хрупкого разрушения в образцах, облученных дозой, превышающей критическое значение, позволяет реализовать автоволновой режим превращения в стеклообразном ЭХГ при 77 K. Полученные характеристики волны полимеризации свидетельствуют о реализации предложенного ранее механизма [6–8]. Механическая энергия упругого деформирования, накопленная в твердой матрице, расходуется в момент хрупкого разрушения на образование химически активных промежуточных состояний и увеличение молекулярной подвижности реагентов. Самоподдерживающийся режим превращения обеспечивается действием положительной обратной связи между химическим превращением в твердом теле и его хрупким разрушением из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов.

Авторы выражают благодарность А.П. Клягиной и И.М. Баркалову за обсуждение результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вишев Ю.В., Мелешевич А.П., Антоновская Т.С.* // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 120.

2. *Козлов А.А., Дорошенко В.Н., Мелешевич А.П.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1505.

3. *Мелешевич А.П., Козлов А.А., Дорошенко В.Н.* // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 492.

4. *Мелешевич А.П.* Радиационная химия эпоксидных соединений. Киев: Наукова думка, 1989.

5. *Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Можаев П.С., Баркалов И.М.* // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 2. С. 111.

6. *Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M.* // Advances in Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.

7. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1604.

8. *Кирюхин Д.П., Баркалов И.М.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.

9. *Barkalov I.M., Kiryukhin D.P.* // Int. Rev. Phys. Chim. 1994. V. 13. № 2. P. 337.

Autowave Cryopolymerization of Epichlorohydrin Initiated by Brittle Failure of Solid Samples at 77 K

D. P. Kiryukhin and G. A. Kichigina

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: kir@icp.ac.ru

Abstract—The autowave polymerization of preliminarily radiolyzed glassy epichlorohydrin at 77 K has been performed. The progressing wave of polymerization is initiated through the local brittle failure of the sample. The rate of propagation of the reaction wave front achieves 15 mm/s at a preliminary irradiation dose of 680 kGy. The progressing wave of polymerization is realized via the positive feedback between the chemical transformation in the solid and its brittle failure because of temperature or density gradients arising in the course of reaction. The process proceeds according to the cationic mechanism via opening of the epoxide ring in epichlorohydrin.