

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 8, с. 1446–1453

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.281.3

### ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО (ДЕТОНАЦИОННОПОДОБНОГО) РЕЖИМА БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ КРИОСОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С ЦИАНИСТЫМ ВОДОРОДОМ<sup>1</sup>

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

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

Поступила в редакцию 25.07.2007 г.  
Принята в печать 27.11.2007 г.

Исследовано влияние различных условий инициирования на автоволновой режим сополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом. Локальное хрупкое разрушение в нижней части образца позволило реализовать высокоскоростной (“детонационноподобный”) режим распространения бегущей волны сополимеризации. Скорость распространения фронта волны достигает 1870 мм/с для дозы облучения 55 кГр. Однако образующийся в ходе предварительного облучения при 77 К сополимер изменяет свойства твердой матрицы реагентов, и при больших дозах облучения происходит вырождение высокоскоростного режима распространения волны сополимеризации. Скорость распространения волны сополимеризации уменьшается и для дозы облучения 200 кГр составляет 50 мм/с. Такая же скорость распространения наблюдается при инициировании реакции хрупким разрушением в верхней части образца.

### ВВЕДЕНИЕ

При исследовании механизма химических реакций вблизи абсолютного нуля температур были обнаружены автоволновые режимы превращения, вызванные локальным хрупким разрушением предварительно радиолизованных твердых образцов в интервале 4.2–77 К [1, 2]. Локальное хрупкое разрушение достаточно протяженного твердого образца инициирует химическую реакцию на свежеобразованной поверхности. Температурные или плотностные градиенты, возникающие в ходе реакции, приводят к дальнейшему

послойному диспергированию твердого образца и возникновению активной поверхности, на которой продолжается развитие реакции. Благодаря такой положительной обратной связи волна химического превращения распространяется по всему образцу.

Автоволновые режимы превращения наблюдались для целого ряда цепных химических реакций, в том числе для полимеризации и сополимеризации при 4.2–77 К [3, 4]. Согласно развивающимся представлениям о механизме описанных процессов, предполагается [1, 2], что часть энергии, накопленной в образце в ходе его приготовления (потенциальная энергия упругой деформации) и в результате радиолиза, расходуется в момент хрупкого разрушения на образование

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-00259).

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

химически активных промежуточных состояний и увеличение молекулярной подвижности реагентов. Таким образом, изучение закономерностей этого особого автоволнового трибохимического механизма, реализуемого в результате использования запасенной в твердом теле механической энергии на инициирование и развитие химических актов превращения, в первую очередь при сверхнизких температурах, при которых традиционный аррениусовский закон не действует, представляется весьма актуальной задачей.

Некоторые аспекты, связанные с влиянием накопленной энергии упругой деформации при радиолизе твердых реакционноспособных матриц на протекание пострадиационных процессов, рассмотрены в работах [5–7]. В частности, обнаружено, что динамика автоволнового режима криополимеризации циклопентадиена существенно зависит от условий запуска волны. Для равных доз предварительного облучения скорость распространения волны полимеризации при инициировании ее хрупким разрушением в нижней части образца оказалась значительно выше, чем при запуске ее в верхней части образца. Авторы работы [6] связывают это явление с тем, что при инициировании волны со дна “механическая разгрузка” образца затруднена постоянно действующей твердой пробкой из непрореагировавшего образца, что обеспечивает более полное использование накопленной в ходе радиолиза энергии на реализацию химических актов превращения в момент хрупкого разрушения и ускоряет продвижение волны. Иными словами, основным механизмом автодиспергирования образца при инициировании волны превращения со стороны свободной поверхности является тепловой (наведение во фронте бегущей волны крутых температурных градиентов, разрушающих образец). При инициировании процесса в нижней части кюветы действует ударноволновой механизм диспергирования вещества во фронте волны, обусловленный различием плотностей исходного и прореагировавшего вещества. Этот механизм, по своей сущности, близок к детонационному, точнее к механизму “безгазовой детонации”. Именно по указанной причине тепловая, инициированная сверху волна имеет значительно более низкую скорость по сравнению с “детонационной” волной, запущенной с нижней части образца. Например, для реакции хлорирования бутилхлорида показано,

что при определенных условиях инициирования наблюдаются высокоскоростные режимы распространения волны, отличающиеся по значениям скоростей бегущего фронта от тепловых режимов более чем на два порядка [7].

В настоящем сообщении приводятся данные о влиянии различных условий инициирования на автоволновой режим сополимеризации ацетальдегида с HCN. Реакция представляет особый интерес в связи с возможностью образования макромолекул в условиях космического пространства (низкие температуры и радиация). Взаимодействие простых органических соединений (в частности, ацетальдегида) с HCN следует рассматривать как основу предбиологической химической эволюции вещества: эти превращения приводят к образованию протеинов и других больших молекул в холодной Вселенной.

Первый этап изучения особенностей автоволнового режима криосополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом был реализован в работе [8]. В этой работе были исследованы особенности бегущей волны превращения в предварительно облученной смеси реагентов (77 K) в условиях теплового режима инициирования, т.е. в режиме “зажигания” фронта волны в верхней части образца. В отличие от традиционной линейной зависимости скорости распространения фронта от дозы радиации, наблюдавшейся в исследованных ранее системах, в данной системе была зарегистрирована иная зависимость скорости. С увеличением дозы облучения скорость волны растет, достигает максимума и затем падает. Для объяснения механизма этой особенности автоволнового процесса в реакции сополимеризации ацетальдегида с HCN была предпринята настоящая работа. В работе изучен ударный, “детонационноподобный” механизм возбуждения и развития волны превращения (т.е. инициирование реакции локальным разрушением образца в нижней закрытой части кюветы). Из приведенного ниже материала, рассмотренного в сопоставлении с результатами первого этапа исследований [8], авторы выдвинули гипотезу, объясняющую особенности зависимости скорости волны от дозы облучения в системе ацетальдегид–HCN, и обосновали ее справедливость в специально поставленных экспериментах.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цианистый водород получали разложением ферроцианида калия серной кислотой по методике [9]. Полученный продукт дополнительно очищали низкотемпературной ректификацией,  $T_{\text{кип}} = 298.6 \text{ К}$ ,  $T_{\text{пл}} = 260 \text{ К}$ . Ацетальдегид (х.ч.) сушили хлористым кальцием и дважды перегоняли на ректификационной колонке ( $T_{\text{кип}} = 294 \text{ К}$ ).

Радиолиз образцов проводили на установке "Гамматок-100"  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 К, мощность дозы облучения 0.5 Гр/с.

Автоволновой режим сополимеризации исследовали в протяженных цилиндрических образцах (длина 100–150 мм, диаметр 5 мм), аналогичных описанным ранее [1, 2]. Локальное хрупкое разрушение образцов осуществляли с помощью константного микронагревателя, вмороженного в нижнюю часть образца (на дне кюветы). Импульс тока через нагреватель приводит к хрупкому разрушению прилегающей области. Прохождение бегущей волны сополимеризации по образцу регистрировали медью-константановыми термопарами, расположенным по оси образца на определенном расстоянии друг от друга.

Выход полимера определяли гравиметрическим методом после удаления непрореагировавших мономеров в вакууме при комнатной температуре.

Вязкость сополимеров измеряли в МЭК при 293 К. Поскольку полученные сополимеры содержали незначительное количество молекул HCN (0.4–4.0 мол. %), для оценки MM использовали уравнение  $[\eta] = 5.36 \times 10^{-4} M^{0.65}$ , применяемое обычно для определения MM полiacетальдегида. Состав сополимеров вычисляли по содержанию азота, определенному элементным анализом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние условий инициирования на автоволновой процесс сополимеризации ацетальдегида с HCN исследовали для смеси реагентов, содержащих 25 мол. % HCN. При охлаждении до 77 К эта смесь переходит в стеклообразное состояние, температура расстекловывания (размягчения) 90 К, кристаллизации 110–115 К и плавления 140 К. Подробная картина фазовых превращений в интервале 77–200 К для различных исходных соотношений сомономеров приведена в работе [10].

Особенности протекания бегущих волн сополимеризации ацетальдегида с HCN при их инициировании локальным возмущением в нижней части образца рассмотрим, проводя сравнение с результатами исследований [8], в которых волна превращений запускалась сверху. Локальное хрупкое разрушение образца, предварительно радиолизованного при 77 К, приводит к возникновению бегущей волны сополимеризации ацетальдегида с HCN в обоих случаях инициирования реакции (в верхней и нижней частях твердого образца). Фронт волны сополимеризации быстро распространяется по всему образцу (сверху вниз либо снизу вверх), что легко прослеживается визуально по изменению цвета образца.

На рис. 1 приведены зависимости скорости распространения бегущих волн сополимеризации от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения при инициировании реакции в нижней и верхней частях образца. Установлено, что критическая доза предварительного  $\gamma$ -облучения, необходимая для возникновения волны реакции, при запуске снизу несколько меньше (10 кГр), чем при инициировании сверху (15 кГр), при этом скорость распространения составляет 6 и 18 мм/с соответственно.

Скорости распространения фронта реакции в интервале доз облучения 10–30 кГр близки между собой для обоих способов инициирования реакции (сверху и снизу). Однако при дальнейшем увеличении дозы предварительного облучения наблюдается существенное различие в скоростях. В случае инициирования реакции в верхней части образца скорость распространения фронта волны сополимеризации монотонно возрастает, достигая ~80 мм/с для дозы облучения 100 кГр, а далее уменьшается до значения 30 мм/с при дозе 220 кГр (рис. 1, кривая 1). При запуске волны превращения в нижней части образца (со дна кюветы) в интервале доз облучения 40–70 кГр наблюдается резкое увеличение скорости распространения волны по образцу. Скорость достигает ~1900 мм/с для дозы облучения 55 кГр (формируется острый максимум), затем наблюдается ее резкое уменьшение, и в интервале доз облучения 100–220 кГр скорость распространения волны принимает приблизительно такое же значение, как при запуске реакции из верхней части образца (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 приведены характерные температурные профили бегущих волн сополимеризации во

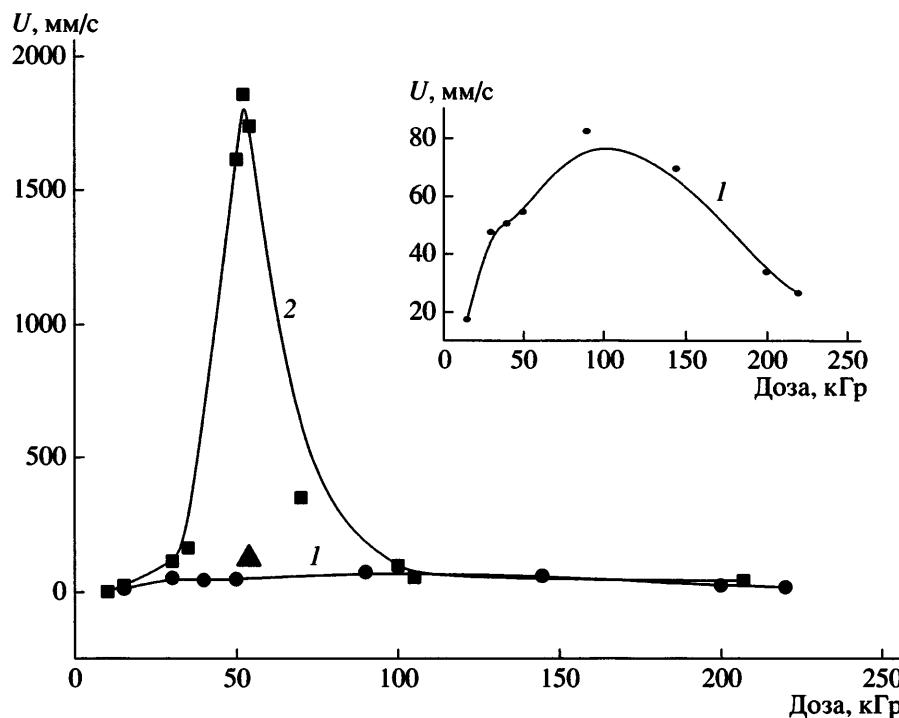


Рис. 1. Зависимость скорости распространения фронта волны реакции от дозы предварительного  $\gamma$ -облучения при 77 К. 1 – инициирование волны в верхней части образца [8], 2 – в нижней части образца. Треугольник – скорость распространения волны в образце с предварительно введенным сополимером (4%). На вставке показана кривая 1 в увеличенном масштабе.

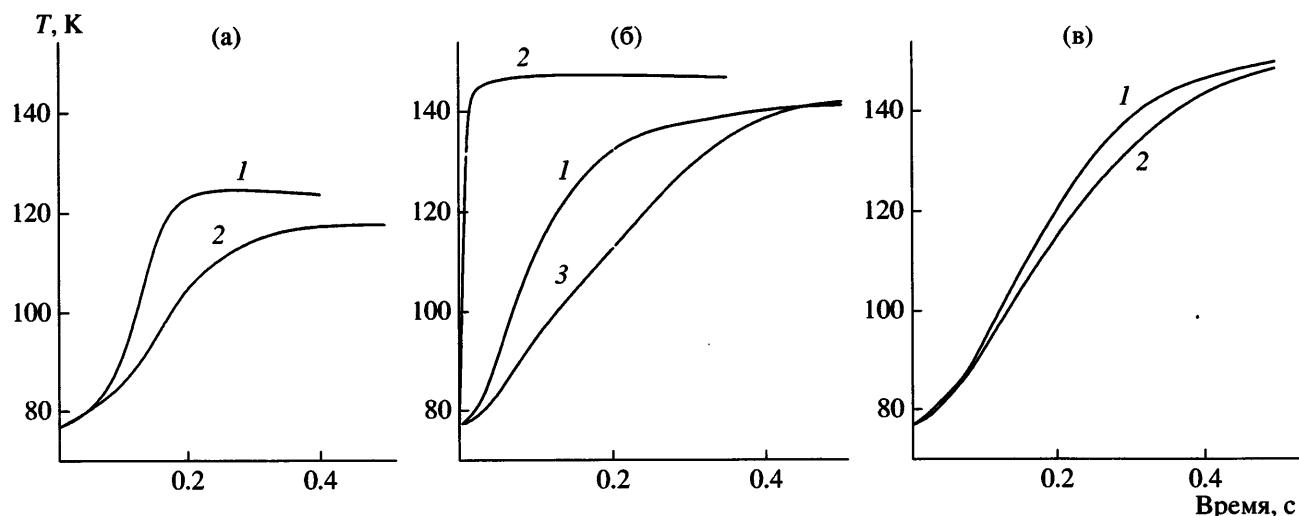


Рис. 2. Временная развертка температурных профилей автоволновых процессов сополимеризации в системе ацетальдегид–HCN при 77 К и дозе облучения 15 (а), 50 (б) и 200 кГр (в). 1 – инициирование волны в верхней части образца, 2 и 3 – в нижней.

временной развертке, зафиксированные с помощью медь-константановых термопар, для различных доз предварительного облучения при инициировании реакции в верхней и нижней частях образцов. Сначала отметим наиболее общие характеристики температурных профилей, при-

сущие обоим способам инициирования бегущих волн сополимеризации. Реакция сополимеризации, как и в случае других автоволновых процессов [8], “включается” в момент локального хрупкого разрушения при 77 К. Температура во фронте волны быстро достигает максимального

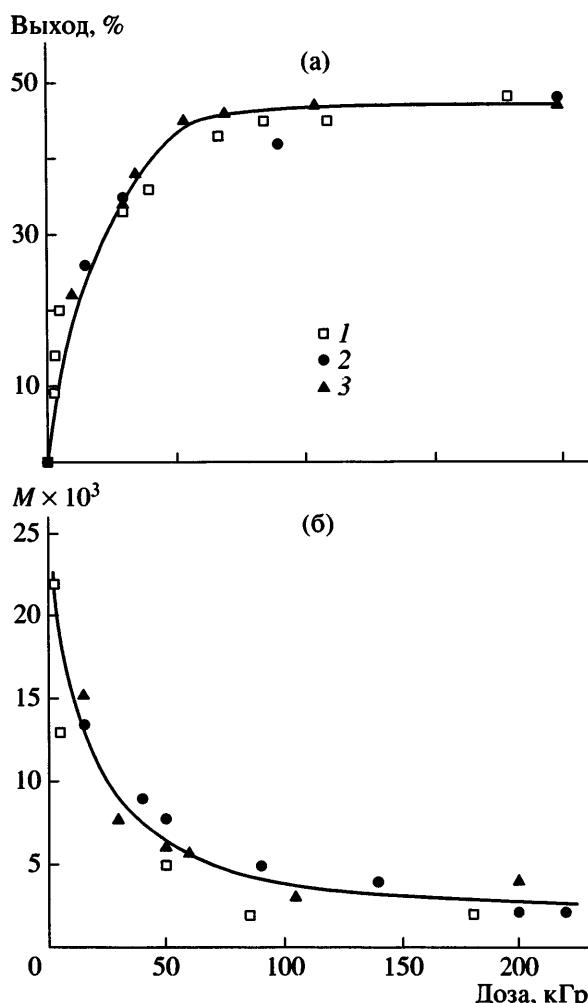


Рис. 3. Зависимость выхода (а) и ММ сополимера (б) от дозы предварительного облучения при 77 К: 1 – термоактивированная полимеризация [10], 2 и 3 – автоловновой процесс, инициированный в верхней [8] и нижней частях образца соответственно.

значения. Следует подчеркнуть, что реакция сополимеризации не прекращается сразу же после прохождения фронта. Спад температуры, как показывают эксперименты при длительной записи изменения температуры после прохождения фронта, затянут во времени. Характеристическое время такого спада в несколько раз превышает тепловую инерционность образца. Это свидетельствует о том, что часть полимера образуется за фронтом волны. Максимальная температура во фронте волны увеличивается от 113 К при запуске снизу (доза облучения 10 кГр) и 124 К при запуске сверху (доза облучения 15 кГр) до 140–150 К при дозе облучения 50–220 кГр. Симбатно с

максимальной температурой фронта волны возрастает и выход сополимера (рис. 3а).

Однако формы температурных профилей существенно зависят от дозы предварительного облучения и условий инициирования реакции (сверху или снизу). В области доз облучения 10–30 кГр параметры температурных профилей для обоих способов инициирования (сверху или снизу) достаточно близки: максимальная температура во фронте реакции достигается за время 0.2–0.4 с, максимальные температурные градиенты составляют 15–30 град/мм, оценка ширины фронта реакции находится в пределах 3–8 мм (рис. 2а, кривые 1, 2). В интервале доз облучения 40–70 кГр вид температурных профилей существенно различается. Если в случае инициирования реакции в верхней части образца время достижения максимальной температуры ~0.4–0.5 с, то при инициировании со дна кюветы максимальная температура достигается за время ~0.02 с (рис. 2б, кривые 1, 2). При дозах облучения более 100 кГр параметры температурных профилей для обоих способов инициирования снова становятся достаточно близкими. Максимальная температура во фронте реакции достигается за время 0.4–0.5 с, максимальные температурные градиенты составляют 10–20 град/мм, оценка ширины фронта реакции находится в пределах 8–15 мм (рис. 2в, кривые 1, 2).

После прохождения волны сополимеризации при 77 К образцы размораживались до комнатной температуры и определялся выход сополимера. С увеличением дозы предварительного облучения выход сополимера возрастает, достигая предельного значения 45–50% (рис. 3а). На рисунке для сравнения приведены также значения выхода сополимера в режиме бегущей волны при инициировании реакции в верхней части образцов [8] и при проведении реакции в режиме термоактивированного постэффекта (при медленном нагревании предварительно облученной системы ацетальдегид–HCN постполимеризация протекает в температурной области расстекловывания системы [10]). Видно, что характер зависимости выхода сополимера от дозы облучения для различных способов проведения реакции приблизительно одинаков.

На рис. 3б приведены зависимости ММ сополимера от дозы предварительного облучения для трех различных режимов проведения реакции – в

режиме бегущей волны (запуск снизу и сверху) и для термоактивированного постэффекта. ММ сополимера с ростом дозы предварительного облучения уменьшается для всех трех указанных режимов проведения реакции приблизительно одинаково. Можно лишь отметить несколько меньшие значения ММ для термоактивированного постэффекта по сравнению с автоволновыми режимами. Возможно, это связано с тем, что в автоволновом режиме сополимеризация начинается при более низких температурах (практически при 77 К), чем в термоактивированной постполимеризации (в основном в температурной области расстекловывания системы,  $T_c = 90$  К), что может приводить к увеличению времени жизни активных центров полимеризации.

Измерение содержания азота в полученном сополимере при запуске волны в нижней части образца, как и в случае запуска волны сверху [8], свидетельствует о повышении его концентрации с увеличением дозы предварительного облучения. Расчеты показывают, что для доз предварительного облучения 10–50 кГр в полученных макромолекулах содержится около двух звеньев HCN. При больших дозах облучения 100–200 кГр содержание звеньев HCN возрастает приблизительно вдвое. Эти результаты близки к данным по составу сополимеров, полученных при запуске волны сверху и в режиме термоактивированной постполимеризации в ходе медленного нагревания предварительно облученных образцов [8, 10].

Таким образом, основной отличительной чертой автоволнового режима сополимеризации ацетальдегида и HCN, инициированного локальным воздействием (хрупким разрушением) в нижней части образца, является резкий рост и затем уменьшение скорости распространения фронта реакции в интервале доз предварительного облучения 40–70 кГр. Как уже отмечалось выше, эффект увеличения скорости распространения бегущих волн при инициировании реакции в нижней части образца наблюдался и ранее (см., например, работы [6, 7]).

При анализе механизма бегущих волн превращения центральное место было отведено модели, в основу которой были положены представления о ведущей роли возникающих во фронте превращения крутых температурных градиентов [1, 2]. Именно они вызывали разрушение и диспергиро-

вание примыкающего к фронту слоя реагентов, что и приводило к возбуждению химической реакции. Именно этот mechanотермический механизм рассматривался как основное звено положительной обратной связи между экзотермической реакцией и разрушением реагирующей матрицы, что и обеспечивало условия для формирования самоподдерживающегося режима послойного (автоволнового) превращения реагентов.

Однако указанный mechanотермический механизм не рассматривался как единственно возможный. Другой, по своей сути нетепловой, механизм основан на роли изменения плотности вещества в процессе реакции. Этот фактор может быть еще одной физической причиной образования во фронте волны поля напряжений, разрушающих твердую матрицу. Быстрое, локальное изменение плотности в зоне твердофазного превращения, сопровождающее реакцию, может (при определенных условиях эксперимента) служить источником ударного воздействия на соседний участок образца реагентов. Этот удар в свою очередь способен вызвать дальнейшее разрушение матрицы, т.е. включить реакцию в нем. Данный акт приведет к генерации следующего ударного импульса. Описанная схема передачи и обмена энергии по твердому образцу содержит условия для формирования самоподдерживающейся, подпитывающейся за счет энергии химического превращения ударной волны.

Такой ударно-генерируемый автоволновой процесс был реализован для реакции хлорирования бутилхлорида при инициировании процесса из нижней части образца, т.е. со дна кюветы [7]. Оказалось, что в определенном интервале доз облучения (3.0–4.0 кГр) скорость распространения фронта превращения возрастает более чем на порядок (с 8 до 100 см/с). При дальнейшем увеличении дозы предварительного облучения скорость волны достигала 8 м/с при 100 кГр.

Можно предположить, что аналогичный механизм реализуется и в случае инициирования реакции сополимеризации ацетальдегида с HCN в нижней части образца. Однако возникает вопрос, почему после достижения максимума при дозе облучения 55 кГр наблюдается уменьшение скорости распространения волны превращения с увеличением дозы облучения, а в интервале доз 100–220 кГр ее величина приблизительно такая же,

как при запуске реакции из верхней части образца (рис. 1, кривые 1, 2).

Мы предполагаем, что уменьшение скорости распространения волны превращения связано с образованием полимера непосредственно в ходе предварительного облучения системы при 77 К. Полимер пластифицирует (размягчает) твердую матрицу реагентов и затрудняет разрушение образца по хрупкому механизму. Решающая роль хрупкого разрушения в механизме автоволновых криохимических превращений установлена в работах [1, 2]. Действительно, в работе [11] показано, что создание только пластически деформирующих образец напряжений не является достаточным условием для инициирования бегущих волн криохимического превращения. При малых дозах облучения незначительное количество полимера, образовавшегося при 77 К, существенно не влияет на развитие процесса. С увеличением дозы облучения количество образующегося полимера растет, хрупкость образца уменьшается в результате пластификации, и все большую роль начинает играть пластическая деформация образца. Это приводит к замедлению скорости распространения волны превращения не только при инициировании реакции в нижней части образца (для доз облучения более 60 кГр, рис. 1, кривая 2), но становится заметным уменьшение скорости распространения и при инициировании реакции в верхней части образца (для доз облучения более 100 кГр, рис. 1, кривая 1)<sup>2</sup>.

Возможность образования полимеров ацетальдегида при 77 К под действием  $\gamma$ -излучения или фотолиза показана в работах [12, 13]. Накопление полимера непосредственно в ходе  $\gamma$ -облучения при 77 К наблюдалось для сополимеризации HCN с окисью этилена [14]. Образование сополимера происходит практически линейно с радиационно-химическим выходом 20 молекул на 100 эВ поглощенной энергии.

<sup>2</sup> В качестве альтернативной не лишена оснований и гипотеза, в соответствии с которой образование полимера в ходе предварительного облучения системы при 77 К может приводить к упрочнению ("армированию") образца в результате появления в нем полимерного связующего. Этот фактор так же, как и пластификация матрицы, должен приводить к уменьшению скорости распространения волны. Сошлемся на работы [1, 2], в которых в экспериментах по влиянию высоких давлений на развитие автоволновых криохимических превращений показано, что всестороннее сжатие образца (т.е. его упрочнение) приводит к уменьшению скорости распространения волны.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы осуществлен следующий эксперимент: сравнивали скорость распространения для двух образцов, облученных одинаковой дозой  $\gamma$ -излучения. Однако в один из образцов перед облучением было заранее введено некоторое дополнительное количество полимера. Если замедление скорости превращения связано с образованием полимера в ходе облучения, то равномерное дополнительное его введение в приготовленный образец должно привести к снижению скорости распространения бегущей волны по сравнению с образцом, в который дополнительный полимер не вводили.

Поскольку равномерное распределение введенного дополнительно полимера по длине протяженного цилиндрического образца затруднительно, а также для максимального приближения введенного полимера по свойствам к получающемуся в ходе облучения при 77 К сополимеру эксперимент проводили следующим образом. Приготовленный образец подвергали  $\gamma$ -облучению при 77 К небольшой дозой 1 кГр. Далее этот образец медленно нагревали до 142–145 К (температура плавления системы 140 К). В ходе нагревания в соответствии с данными по термоактивированной постполимеризации [10] происходит образование 4% сополимера. Затем образец охлаждали до 77 К и подвергали облучению дозой 55 кГр, и в нем при 77 К с помощью константанового микронагревателя осуществляли локальное хрупкое разрушение в нижней части образца. В соответствии с данными, представленными на рис. 1 (кривая 2) для образца, облученного такой дозой (без введения дополнительного полимера), локальное хрупкое разрушение в нижней части образца приводит к возникновению бегущей волны превращения со скоростью 1870 мм/с. В образце, содержащем дополнительный сополимер, локальное хрупкое разрушение в нижней части образца сопровождается появлением бегущей волны превращения с существенно более низкой скоростью – 130 мм/с (точка в виде треугольника на рис. 1). По своему значению она приближается к скорости распространения волны, инициированной в верхней части образца. Температурный профиль бегущей волны для этого эксперимента представлен на рис. 2б, кривая 3.

Таким образом, в стеклообразном растворе HCN в ацетальдегиде реализован высокоскоростной режим распространения бегущей волны со-

полимеризации. Инициирование сополимеризации ацетальдегида с HCN локальным хрупким разрушением в нижней части образца при 77 К позволяет более полно использовать накопленную энергию твердого тела на реализацию бегущих волн превращения. Скорость распространения фронта волны достигает 1870 мм/с для дозы облучения 55 кГр. Однако образующийся в ходе предварительного облучения при 77 К сополимер изменяет механические свойства твердой матрицы реагентов, и при больших дозах облучения происходит вырождение высокоскоростного режима распространения волны сополимеризации. Скорость распространения волны сополимеризации уменьшается и для дозы облучения 200 кГр составляет 50 мм/с. Такая же скорость распространения наблюдается при инициировании реакции хрупким разрушением в верхней части образца.

Авторы выражают благодарность Л.С. Кирюхиной за проведение элементного анализа полученных сополимеров и А.И. Большакову за ценное замечание и обсуждение результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barelko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. // Adv. in Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
2. Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
3. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1604.
4. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 245.
5. Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 2. С. 103.
6. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 24. № 5. С. 1094.
7. Кирюхин Д.П., Можаев П.С., Барелко В.В. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 2. С. 264.
8. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 236.
9. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М.: Госхимиздат, 1963.
10. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1109.
11. Кирюхин Д.П., Занин А.М., Барелко В.В., Баркалов И.М. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 8. С. 1130.
12. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1021.
13. Mansueto E.S., Wigth C.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1502.
14. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1044.

#### High-Velocity (Detonation-Like) Running Wave Regime of Cryocopolymerization of Acetaldehyde with Hydrogen Cyanide

D. P. Kiryukhin, G. A. Kichigina, and V. V. Barelko

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 effect of initiation conditions on the self-sustained-wave regime of copolymerization of acetaldehyde with hydrogen cyanide has been studied. The local brittle failure in the bottom of the sample makes it possible to implement the high-velocity (detonation-like) running wave regime of copolymerization. The velocity of propagation of the reaction wave front achieves 1870 mm/s at an irradiation dose of 55 kGy. However, the copolymer formed in the course of preliminary irradiation at 77 K changes the properties of the solid matrix of the reagents and, at high irradiation doses, the high-velocity running wave regime of copolymerization degenerates. The velocity of propagation of the copolymerization wave decreases, and, at an irradiation dose of 200 kGy, it is as low as 50 mm/s. The same velocity of propagation is observed when the reaction is initiated by the brittle failure in the top of the sample.