

В. Ч. БОКУН, А. Н. ПОНОМАРЕВ,  
член-корреспондент АН СССР В. Л. ТАЛБРОЗЕ

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В. С.В.Ч. ПОЛЕ**

Воздействие с.в.ч. излучения на вещество является удобным методом прогрева вещества на большую глубину и соответственно способом осуществить в объеме химические реакции, вызываемые теплом, когда по тем или иным причинам скорость прогрева теплопередачей с поверхности недостаточна.

В литературе по изучению воздействия с.в.ч. излучений на биохимические и биологические объекты можно найти утверждения, которые трактуются как указания не только на тепловой, но и на неравновесный биохимический механизм (<sup>1-3</sup>). Вместе с тем в подобных работах, по существу, не раскрывается суть возможных механизмов, и, таким образом, экспериментальные результаты либо оказываются непонятными, либо объявляются сомнительными.

Неравновесные механизмы воздействия на химические системы рассмотрены и объяснены, например, для лазерного излучения (<sup>4-7</sup>). В этом случае может осуществляться многоступенчатое возбуждение молекул по колебательным степеням свободы, и при определенных условиях возможна конкуренция фотохимического и теплового действия лазерного света. Критерии возникновения такой конкуренции были рассмотрены П. П. Барашевым и одним из авторов настоящей работы (<sup>8</sup>). Однако небольшая величина с.в.ч. кванта ( $\sim 10^{-5}$  эв) в сравнении с возможными энергетическими уровнями молекул и сравнительно невысокие напряженности полей внутри систем при воздействии на них с.в.ч. излучений, казалось бы, исключают любой нетепловой механизм воздействия путем многоступенчатого возбуждения частицы.

Авторы настоящей работы предприняли прямое экспериментальное исследование с целью установить природу химического воздействия с.в.ч. на реакцию полимеризации. В качестве примера выбрана полимеризация стирола и метилметакрилата (ММА). Стирол, как известно, — неполярное соединение, молекулы ММА полярны.

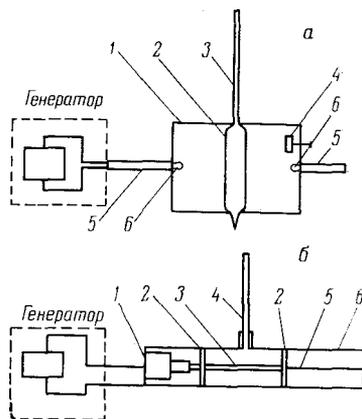
Изучаемая реакционная система представляла собой 50% раствор мономера в бензоле. Мономеры и бензол очищали от ингибиторов и перегоняли в атмосфере азота. В качестве инициатора полимеризации использовали перекись бензола (ПБ) концентрации  $4,3 \cdot 10^{-2}$  мол/л в случае ММА и  $1,37 \cdot 10^{-2}$  мол/л в случае стирола. В отдельной серии опытов при полимеризации стирола, растворенного в дихлорэтане (50% раствор), в качестве инициатора использовали серную кислоту при концентрации от  $1,4 \cdot 10^{-2}$  до  $5,6 \cdot 10^{-2}$  мол/л. Температура раствора в этих экспериментах была равна 25°. ПБ очищали перекристаллизацией в этиловом спирте. Серную кислоту марки х.ч. применяли без дополнительной очистки.

Использовали реакционные сосуды двух типов, представленные на рис. 1. В данной серии экспериментов сосуд представлял собой стеклянный dilatометр с исследуемым раствором мономера и инициатора, размещенный внутри резонатора, в котором от генератора «Луч» (частота 2370 Мгц, мощность до 150 вт) возбуждались колебания типа  $E_{010}$ . Dilатометр располагался либо в центре резонатора, в области пучности электрического

поля (напряженность до 150 в/см), либо у стенки, где практически отсутствует электрическое поле и наблюдается максимальная напряженность магнитного поля (рис. 1а). Термостатирование реакционного объема осуществляли обдувом дилатометра теплым воздухом. Точность термостатирования  $\pm 0,1^\circ$  в температурном интервале 20—70°.

Глубины полимеризации определяли по изменению уровня жидкости в капилляре дилатометра.

Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальных установок. Генератор «Луч». а — резонаторный метод: 1 — резонатор, 2 — стеклянная ампула, 3 — капилляр, 4 — подстроечный поршень из тефлона, 5 — коаксиал, 6 — петля связи ( $V_0 = 0,75 \text{ см}^3$ ); б — коаксиальный метод: 1 — чебышевский переход, 2 — герметизирующая тефлоновая шайба, 3 — центральный проводник, 4 — капилляр, 5 — центральный проводник водяной нагрузки, 6 — внешний проводник коаксиала ( $V_3 = 1 \text{ см}^3$ )



Во второй серии опытов реакционный сосуд представлял собой часть коаксиальной линии, ограниченной пробками из тефлона и заполненной исследуемым раствором (рис. 1б). Стенки реакционного сосуда в этом случае были металлическими (нержавеющая сталь 1X18H9T). Термостатирование сосуда осуществляли погружением его в водяную ванну, температура которой при помощи термостата U-10 поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Внутри реакционного сосуда возбуждались электромагнитные колебания типа ТЕМ. В реакционный сосуд был вставлен стеклянный капилляр, заполняемый реакционным раствором, и таким образом, измерения глубины реакции во времени проводились также дилатометрическим методом.

Сравнивали относительные изменения объема раствора  $\Delta V/V_0$  во времени в результате реакции полимеризации при включенном и выключенном электромагнитном поле.

Это допускало наложение сравнительно высоких амплитуд электрического поля без сильного разогрева системы. При максимальных прикладываемых полях (напряженностью до 200 в/см) разогрев растворов в реакционных сосудах был замечен и составлял 5—10°. Следует подчеркнуть, что используемые дилатометры являются одновременно достаточно точными термометрами и позволяют измерять с точностью до  $1^\circ$  температуру раствора или ее изменение за короткие интервалы времени, если глубина полимеризации не изменилась сколь-нибудь заметно. Это давало возможность достаточно надежно контролировать температуру раствора в ходе опыта.

Для обеспечения одинаковых температурных условий в экспериментах без поля температура термостатирующей среды поддерживалась выше, чем в опытах с полем, как раз на величину, обусловленную разогревом за счет диэлектрических потерь в электромагнитном поле. Таким образом, температура реакционной системы в обеих сериях опытов поддерживалась одинаковой в пределах 1—1,5°. Для всех указанных растворов при проведении полимеризации в стеклянном дилатометре, расположенном внутри с.в.ч. резонатора, наблюдалось очень хорошее совпадение критических кривых, полученных без наложения поля и с полем. Такое совпадение всегда наблюдалось при размещении дилатометра в пучности как электрического,

так и магнитного поля. Измеренные нами кинетические характеристики совпадают с известными из литературы (<sup>9</sup>, <sup>10</sup>). Таким образом, эксперименты, выполненные в стеклянном dilatометре, показывают отсутствие иного, нежели чисто тепловое, влияния с.в.ч. поля на процесс полимеризации изученных систем.

Неожиданные результаты были получены нами во второй серии опытов — с металлическим реакционным сосудом, являющимся частью коаксиальной линии (рис. 2). Опыты проводили с 50% раствором ММА в бензоле, концентрация ПБ  $4,13 \cdot 10^{-3}$  мол/л, температура  $60^\circ$ .

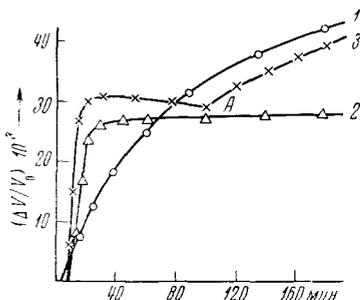


Рис. 2. Глубина полимеризации 50% раствора ММА в бензоле в виде зависимости сокращения объема во времени при температуре  $60^\circ$ . 1 — без поля, 2 — в с.в.ч. поле напряженностью 200 в/см, 3 — в постоянном электрическом поле напряженностью 20 кв/см. В точке А на кривой 3 — электрическое поле отключено

Начальная скорость полимеризации в этом сосуде без наложения поля оказалась примерно в 2 раза выше (кривая 1 на рис. 2), чем в случае стеклянного сосуда при прочих одинаковых условиях. Очевидно, это является следствием каталитического действия металлических стенок сосуда.

Наложение с.в.ч. поля (кривая 2) напряженностью  $E \sim 200$  в/см, вызывает заметное, в 2 раза, увеличение начальной скорости полимеризации процесса при глубине превращения мономера до 12%. Для 50% раствора стирола в бензоле при концентрации ПБ  $1,3 \cdot 10^{-2}$  мол/л, температуре  $60^\circ$  полученные результаты аналогичны приведенным на рис. 2 для ММА.

В этом же сосуде для 50% раствора ММА в бензоле при концентрации ПБ  $4,13 \cdot 10^{-2}$  мол/л были проведены эксперименты с наложением постоянного электрического поля и измерением тока, проходящего через раствор (кривая 3 на рис. 2). При постоянном напряжении 20 кв/см сила тока была равна 100  $\mu$ а. В этом случае картина процесса оказалась аналогичной той, которая наблюдалась при наложении с.в.ч. поля: увеличение начальной скорости полимеризации и затормаживание скорости реакции при глубине превращения мономера около 15%. Удивительно, что при снятии электрического поля (точка А на кривой 3) вновь наблюдается скорость полимеризации, близкая той, которая была получена при данной степени полимеризации в опытах без наложения электрического поля (кривая 1). Сопоставление результатов этих опытов с опытами в стеклянном сосуде позволяет сделать заключение, что обнаруженные в случае металлического сосуда особенности процесса полимеризации при наложении с.в.ч. поля не указывают на неравновесный механизм, а связаны с какими-то явлениями, происходящими на металлических стенках. Вероятно, это могут быть электролиз и образование на металлических стенках продуктов, инициирующих полимеризацию. Затормаживание процесса при одинаковых глубинах превращения могло бы быть в принципе объяснено явлением пассивации электродов. Возможность протекания электрохимических реакций со сравнительно невысокими скоростями, в случае наложения с.в.ч. поля представляется, по-видимому, достаточно реальной, поскольку незначительные эффекты выпрямления на металлических стенках не могут быть исключены.

Нам не известны работы, в которых наблюдались бы подобные эффекты воздействия с.в.ч. излучений на химические процессы. Однако в литературе по действию с.в.ч. на биологические объекты широко обсуждается

вопрос о выпрямлении радиочастотных полей мембранами нервных клеток и последующих нервных реакциях (<sup>1</sup>). Таким образом, высказываемое в настоящей работе предположение о механизме действия с.в.ч. излучений на процесс полимеризации кажется достаточно правдоподобным.

Филиал Института химической физики  
Академии наук СССР  
Черноголовка Моск. обл.

Поступило  
27 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. H. Freedy, IEEE Transaction MTT-19, № 2, 153 (1971). <sup>2</sup> R. L. Carpenter, E. M. Livstone, IEEE Transaction MTT-19, № 2, 173 (1971). <sup>3</sup> Л. Г. Коренева, В. Н. Гайдук, О принципиальной возможности воздействия СВЧ колебаний на гемоглобин, Препринт Института радиотехники и электроники, М., 1969. <sup>4</sup> D. L. Rousseau, G. E. Leroi, G. L. Link, J. Chem. Phys., 42, 4048 (1965). <sup>5</sup> K. B. Eisenthal, W. L. Peticolas, K. E. Rickhoff, J. Chem. Phys., 44, 4492 (1967). <sup>6</sup> G. Porter, J. I. Steinfeld, J. Chem. Phys., 45, 3456 (1966). <sup>7</sup> А. М. Прохоров, В. Д. Шепорин, Г. П. Шипуло, ДАН, 175, 793 (1967). <sup>8</sup> П. П. Барашев, В. Л. Тальрозе, Химия высоких энергий, 5, № 1, 30 (1971). <sup>9</sup> X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966. <sup>10</sup> К. Бемфорд, У. Барб и др., Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, ИЛ, 1961.