

УДК 541.124.7

## САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ \*

*Н. Н. Семенов*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Наши работы в области химической кинетики начались примерно в 1924 г. в руководимой мною лаборатории электронной химии Ленинградского физико-технического института. Первыми моими сотрудниками были тогда совсем еще молодые люди, ныне академики, Кондратьев и Харитон. Наша группа физиков пополнилась молодежью и к 30-м годам выросла в довольно большой коллектив Института химической физики АН СССР.

В 1925 г. мы занялись проблемой самовоспламенения способных к горению и взрыву газов. С точки зрения химической кинетики эта проблема была почти совершенно не тронута. Во всяком случае она никогда не была в центре научного внимания. Такое положение, вероятно, и определило наш быстрый успех. В течение 5—7 лет мы создали основы теории самовоспламенения и установили, что самовоспламенение бывает двух и только двух типов, а именно: 1) тепловое самовоспламенение; 2) цепное самовоспламенение (разветвленные цепные реакции).

Я думаю, что это является самым главным, что было сделано мною и моими ближайшими сотрудниками в течение моей долгой жизни.

Тепловое самовоспламенение является следствием выделения тепла при экзотермических реакциях и возникновения тепловой лавины, связанной с тем, что выделяющееся тепло, а отсюда повышение температуры газа убыстряет скорость реакции, а повышение скорости реакции, в свою очередь, ведет к увеличению выделения тепла и к дальнейшему повышению температуры и т. д.

Цепное самовоспламенение также является следствием выделения энергии при химических реакциях, но не в виде тепла, а до того, как эта энергия переходит в тепло. Эта выделяющаяся энергия приводит к размножению весьма химически активных свободных атомов, радикалов и

---

\* В основу обзора положен доклад на Симпозиуме по цепным и радикальным реакциям, прочитанный 11 апреля 1966 года в Московском Доме ученых.

электронно-возбужденных частиц, т. е. к развитию так называемой цепной лавины. В этом случае разогрев газа является следствием, а не причиной самовоспламенения.

Все последующие исследования у нас и за границей неизменно подтверждали эти выводы и не только качественно, но и количественно. Даже когда были открыты ядерные взрывы, то они тоже оказались этих же двух типов — термоядерные и разветвленно-цепные. Формально и здесь теории оказались близкими, хотя, конечно, все же количественно немного иными.

## II. ТЕПЛОВОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

Первое направление (тепловой взрыв) началось с создания количественной теории с последующей проверкой опытом. Очень любопытна история создания у нас тепловой теории взрыва. Дело в том, что наряду с первыми работами по химической кинетике в 1923—1926 гг. Вальтер и я занимались проблемой пробоя диэлектриков. В результате этих работ<sup>1, 2</sup> мы сформулировали тепловую теорию пробоя как следствие нарушения теплового равновесия между выделяющимся джоулевым теплом и теплом, стводимым из тела диэлектрика к электродам.

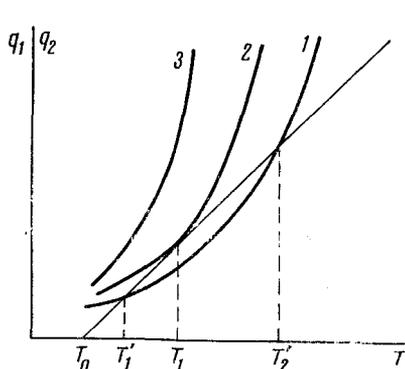
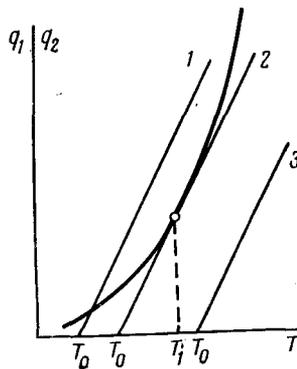
Счастливая мысль о том, что все выводы тепловой теории пробоя применимы и к теории самовоспламенения или, что то же — самопроизвольного взрыва — пришла нам в 1927 г. Здесь выделение тепла связано с химической реакцией, пусть очень медленной:  $Q_1 = q_1 W$ , где  $q_1$  — тепловой эффект реакции,  $W$  — скорость реакции в расчете на весь объем сосуда  $v$ . Таким образом,  $W = v\omega$ , где  $\omega$  — скорость реакции в единице объема. В простейшем случае  $\omega = k_0 a^n e^{-E/RT}$ , где  $k_0$  — предэкспонент константы скорости реакции,  $E$  — энергия активации,  $n=1$  для моно- и  $n=2$  для бимолекулярных реакций,  $a$  — число исходных молекул в единице объема (если  $\omega$  выражать в числе прореагировавших за единицу времени молекул). Итак, величина  $Q_1$  быстро растет с начальной температурой газа  $T_0$  по экспоненциальному закону  $e^{-E/RT}$ . Теплоотвод  $Q_2$  осуществляется через стенки сосуда. В случае конвективной теплоотдачи имеем  $Q_2 = \kappa(T - T_0)s$ , где  $T$  — температура разогреваемого реакцией газа, а  $T_0$  — температура стенок,  $s$  — поверхность сосуда. Вид этой формулы сохраняется и при кондуктивной передаче тепла.

Нанесем на одном рисунке  $Q_1$  и  $Q_2$  как функции температуры. Рассмотрим случай постоянного  $p$  при разных  $T_0$  (рис. 1) и случай разных значений  $p$  при постоянной  $T_0$  (рис. 2). Кривые 1 обоих рисунков отвечают тепловому равновесию с нагревом газа на малую величину  $\Delta T$ . Кривые 3 обоих рисунков, для которых  $Q_2$  везде меньше  $Q_1$ , отвечают случаю отсутствия теплового равновесия, т. е. осуществлению тепловой лавины, приводящей к самопроизвольному взрыву. Кривые 2, для которых прямая теплоотвода касается кривой теплоприхода, разграничивают две области и определяют на рис. 2 температуру воспламенения  $T_0$  при данном давлении и на рис. 1 давление воспламенения при заданной температуре  $T_0$ . В точке касания  $Q_1 = Q_2$  и  $\frac{dQ_1}{dT} = \frac{dQ_2}{dT}$ .

Решая эти уравнения, получаем критическое условие взрыва (1):

$$\delta_{кр} = \frac{qvk_0 a^n Ee}{NRT_0^2 \kappa s} e^{-E/RT_0} = 1 \quad (1)$$

где  $a$  выражено в числе молекул в единице объема, а  $q$  — молярная теплота реакции.

Рис. 1. Зависимость  $q_1$  и  $q_2$  от  $T$  (пояснения в тексте)Рис. 2. Зависимость  $q_1$  и  $q_2$  от  $T$  (пояснения в тексте)

Если  $\delta_{кр} \geq 1$ , взрыв всегда будет иметь место, если  $\delta_{кр} \leq 1$ , — взрыва не будет.

Так как  $a \approx \frac{p}{T} \cdot 10^{19}$ , мы можем записать уравнение (2):

$$\delta_{кр} = \frac{qk_0 E c v p^n \cdot 10^{19}}{NR\gamma_s T_0^{2+n}} e^{-E/RT_0} = 1 \quad (2)$$

Для данного сосуда и данного коэффициента теплопередачи  $\gamma$  мы получаем следующую связь между критическими значениями  $T_0$  и  $p$ :

$$\lg \frac{p}{T_0^{1+2/n}} = \frac{A}{T_0} + B \quad (2')$$

Константа  $B$  определяется кинетическими и тепловыми константами и формой и размером сосуда, величина  $A = \frac{0,217E}{n}$ . В таком виде теория была сформулирована в моей статье<sup>3, 4</sup> в 1928 г. В этом же году была опубликована статья нашего сотрудника Загулина<sup>5</sup>, в которой на примере самовоспламенения  $Cl_2O$  было показано, что формула (2') выполняется на опыте.

Из более ранних кинетических опытов, проведенных за границей, было известно, что разложение  $Cl_2O$  протекает как бимолекулярная реакция с энергией активации  $E \approx 25\,000$  кал/моль. Зная величину  $A$ , Загулин смог определить величину  $E$  из взрывных опытов и получил таким путем это же значение  $E = 25\,000$  кал/моль.

В 1935 г. Райс и Аллен<sup>6</sup> произвели аналогичную проверку на примере реакции распада азометана. Из кинетических данных установлено, что реакция мономолекулярная и имеет энергию активации, равную 51 000 кал/моль. Исследуя самовоспламенение азометана, авторы подтвердили правильность формулы (2') и из величины  $A$  нашли энергию активации  $E = 50\,000$  кал/моль в прекрасном совпадении с кинетическими данными.

Эти опыты убедили всех, что тепловая теория правильно учитывает роль кинетики в процессах самовоспламенения. Однако для полной уверенности необходимо было показать, что, имея кинетические и тепловые параметры, мы можем, применяя теорию теплового взрыва, теоретически

вычислить температуру воспламенения при разных давлениях газа. Это было сделано у нас в Институте Франк-Каменецким<sup>7</sup>, который рассмотрел случай кондуктивной теплопередачи в цилиндрическом сосуде. Значение критического параметра  $\delta_{кр}$  изменяется в этом случае лишь в том отношении, что в формуле (2) вместо коэффициента  $\kappa$  стоит  $4\lambda/r$  и  $\frac{v}{s} = \frac{r}{2}$ . Подставляя значения  $\lambda$ ,  $r$ ,  $E$  и  $q$ , Франк-Каменецкий вычислил температуры самовоспламенения азометана, метилнитрита и закиси азота при разных давлениях. Расчетные величины оказались очень близкими к экспериментально определенным температурам самовоспламенения. Это окончательно подтвердило количественную достоверность тепловой теории взрыва<sup>8</sup>.

Тепловой взрыв всегда будет происходить, если  $\delta_{кр} \geq 1$ , что может быть записано в виде

$$t_r \leq \frac{qEt_e}{CRT_0^2} \quad (3)$$

где  $t_e$  — время тепловой релаксации системы, т. е. время охлаждения в  $e$  раз нагретого реакцией газа,  $C$  — теплоемкость газа и  $t_r$  — время реакции, условная величина, легко определяемая из измерения начальной скорости реакции

$$t_r = \frac{d}{k_0 a^n e^{-E/RT}} \quad (4)$$

где  $a$  — число молекул в единице для исходного горючего газа. Если  $t_r \geq \frac{qEt_e}{CRT_0^2}$ , то тепловое воспламенение невозможно. Если  $t_r \leq \frac{qEt_e}{CRT_0^2}$ , то го-

рючий газ всегда воспламеняется тепловым путем. Время  $t_r$  при данном давлении газа, т. е. при данном числе молекул  $a$  в единице объема обратно пропорционально скорости реакции вблизи температур взрыва. Поэтому, чтобы определить носит ли взрыв тепловой характер, достаточно измерить начальную скорость реакции при давлении, чуть меньшем взрывного, измерить или вычислить время релаксации  $t_e$  и хотя бы приблизительно оценить значение энергии активации  $E$ . Если скорость реакции хотя бы приблизительно соответствует выражению (3), то взрыв, несомненно, имеет тепловую природу. Если же  $t_r$  оказывается на порядок или на несколько порядков больше, то это верный признак, что воспламенение не тепловое, а цепное.

До сих пор мы ограничивались простыми моно- и бимолекулярными реакциями. Теория легко может быть обобщена на более сложные кинетические законы, например на автокаталитические реакции, на цепные реакции с неразветвленными цепями и т. п. В основном дело тут сводится к учету более сложных кинетических законов.

Экспериментально нами был изучен также вопрос о течении теплового взрыва во времени. Оказалось, что тепловой взрыв наступает не мгновенно, а после некоторого периода индукции (обычно порядка долей секунд или секунд для реакций неавтокаталитического типа). Теоретически вопрос разработал Тодес<sup>9, 10</sup> в полном соответствии с опытом. Это рассмотрение показало, что сравнительно медленно достигается тем-

пература предвзрывного разогрева  $\Delta T = \frac{RT_0^2}{E}$ , по достижении которого взрыв происходит практически мгновенно. В случае, когда температура или соответственно давление теплового самовоспламенения много боль-

ше критического и мы можем пренебречь теплоотдачей, для периода индукции  $t_i$  из теории получается выражение  $t_i = t_r \frac{CRT_0^2}{Eq}$ , находящееся в хорошем совпадении с опытом.

Рассмотрим теперь идеализированный случай чисто адиабатического теплового взрыва, когда теплоотдача равна нулю, а  $t_e = \infty$ . Как легко видеть из критерия, тепловой взрыв возможен при любых сколь угодно больших значениях  $t_r$  или что то же, при любых сколь угодно малых значениях скорости реакции. Однако из предыдущей формулы мы видели, что период индукции при этом будет достигать невероятно больших значений. Так, если для какого-либо горючего газа с  $E = 40$  ккал/моль при температуре  $T_0 = 600^\circ$  К период индукции  $t_i$  будет равен 1 сек., то при  $T_2 = 300^\circ$  К величина  $t_i$  будет в  $e^{E/R(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$  раз больше, т. е. время наступления теплового взрыва достигнет миллионов лет. Конечно, это все равно, как если бы взрыв был невозможен. Однако, если температура будет не  $300$ , а  $450^\circ$ , то период индукции будет 14 часов. Вопросы прогнозирования больших периодов индукции при больших временах релаксации, особенно в случае твердых взрывчатых веществ, имеют определенное практическое значение. Следует отметить, что при заданных условиях эти весьма длинные периоды индукции на практике сохраняют очень точно свое значение.

Заметим, что до середины 20-х годов проблемы самовоспламенения, так же как и распространение пламени, разрабатывались взрывниками, теплотехниками и частично физиками и механиками. Эти проблемы со времен Вант-Гоффа мало интересовали физико-химиков. Химическая кинетика, как правило, не учитывалась в проблемах горения. Взамен ее вводилось понятие температуры самовоспламенения как некоторой константы каждого горючего вещества. Мы показали выше, что температура самовоспламенения отнюдь не является константой вещества. В наших работах в основу явления горения была положена химическая кинетика, осложненная выделением тепла и наличием обратной связи между ростом температур и кинетикой. Это был первый случай более широкого класса явлений, ныне называемого макрокинетикой. Именно на этой основе удалось в дальнейшем превратить не только теорию самовоспламенения, но и теорию различных видов распространения пламени в одну из глав химической кинетики. На этом принципе были заложены в дальнейшем основы теории распространения пламени (Б. Льюис, Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий, Н. Н. Семенов и другие), концентрационных пределов воспламенения и распространения нормального пламени (Я. Б. Зельдович), некоторых вопросов турбулентного распространения пламени (в частности, К. И. Щелкин), вопросов концентрационных пределов детонации, горения порохов (А. Ф. Беляев, О. И. Лейпунский) и т. д. В последние годы у нас была развита теория самовоспламенения конденсированных взрывчатых веществ.

### III. ЦЕПНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ

В противоположность тепловому самовоспламенению здесь дело началось не с теории, а с эксперимента. В 1926 г. Харитон<sup>11</sup>, занимаясь вопросами тушения хемиллюминесценции паров фосфора при низких давлениях кислорода, неожиданно обнаружил, что при некотором довольно низком давлении кислорода, ниже некоторого предельного давления  $p_1$ , пары фосфора не воспламеняются. Давление паров фосфора (над ку-

сочком фосфора, лежащим в сосуде при комнатной температуре) и кислорода было столь низким (в зависимости от условий опыта 0,1—0,001 мм рт. ст.), что не могло быть и речи о тепловом воспламенении. Это, впрочем, было показано и прямым экспериментом.

Мало того, горящие при  $p > p_1$  пары фосфора сразу потухают, как только давление кислорода в результате окисления фосфора падает до давления чуть меньше  $p_1$ , хотя кислород и фосфор еще остаются в приборе. Если при  $p < p_1$  добавить некоторое количество инертного газа — аргона, то возникает вспышка. Таким образом, предельное значение парциального давления кислорода  $p_1$  в присутствии аргона почему-то уменьшается.

Эти наблюдения в корне противоречили тогдашним представлениям, поскольку скорость реакции всегда падает плавно с расходом компонентов и, казалось, нет никаких оснований для скачкообразной остановки реакции.

Насколько парадоксальными казались тогда эти наши результаты видно из критической заметки знаменитого ученого Боденштейна<sup>12</sup>, возглавлявшего мировую химическую кинетику того времени. Он писал, что опыты Харитона ошибочны, и утверждал, что вследствие особенностей установки Харитона имел место диффузионный поток паров окислов фосфора из реакционного сосуда. Этот поток откачивал из сосуда кислород, и когда манометр Мак-Леода (отделенный от сосуда ловушкой, охлаждаемой жидким воздухом) показывал давление  $p_1$ , на самом деле никакого кислорода в реакционном сосуде не было. Далее он писал, что Харитон и Вальта в своей статье цитируются восстановить представления о существовании так называемых «ложных» равновесий, ошибочность которых была твердо доказана еще в начале XX века многими тщательными исследованиями, в том числе его собственными. Поэтому эта статья также неправильна, как и все более ранние статьи такого рода. В заключение Боденштейн не советует никому заниматься этими безнадежными вопросами.

Критика Боденштейна показалась моим коллегам по Физико-техническому институту и даже сотрудникам моей лаборатории убедительной. И мне пришлось пережить немало неприятных часов. Не теряя времени, я занялся проверкой и продолжением работы Харитона, причем с некоторым численным уточнением подтвердил его результаты<sup>13–16</sup>.

Я поставил ряд опытов, в которых возможность диффузионного потока была полностью исключена, и несмотря на это сохранились все необычайные явления, констатированные Харитоном и Вальта.

Таким образом, с несомненностью было доказано существование одного из весьма удивительных явлений природы — наличия резкого перехода от практически полной инертности вещества к бурной его реакции при ничтожном изменении его плотности. Напомню, что в наше время наличие подобного же явления позволяет получить энергию в атомных котлах и использовать атомные бомбы.

Вернемся, однако, к концу 1926 г. и к безобидным опытам с фосфором. В моей работе я тщательно количественно изучал различные закономерности явления нижнего предела по давлению, зависимость его от разбавления инертным газом, от давления паров фосфора, от температуры. Совместно с Шальниковым мы открыли еще одно удивительное явление — наличие критических размеров сосуда. Оказалось, что критическое давление изменяется обратно пропорционально квадрату диаметра  $d$  сферического сосуда. Тут мы вообще перестали что-либо понимать. Реакционная способность фосфора, оказывается, определяется не только плотностью, но и таким, казалось бы, совершенно посторонним пара-

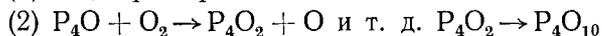
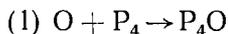
метром, как объем или размеры реакционного сосуда. Тогда мы попытались суммировать все полученные нами данные в виде эмпирического критерия самовоспламенения паров фосфора (подобно тому, как это было выше изложено для теплового взрыва).

Критерий этот выглядел так:

$$d^2 (O_2)(P_4) \left[ 1 + \frac{(A)}{(P_4) + (O_2)} \right] = C \quad (5)$$

Здесь  $A$  — аргон, круглыми скобками обозначены парциальные давления соответствующих газов. Величина константы  $C$  оказалась для цилиндрических сосудов примерно равной  $10^{-3}$ , если давление выражать в мм рт. ст., а диаметр сосуда  $d$  — в см.

Сперва мы предположили, что реакция окисления фосфора идет как цепная реакция Боденштейна с чередованием активных частиц (в данном случае бирадикалов) — атомов  $O$  и  $P_4O$ , например, по схеме:



Окислы  $P_4O_2$  (вероятно, тоже бирадикалы) быстро окисляются далее до  $P_4O_6$  и  $P_4O_{10}$  с большим выделением энергии. Уже на этом этапе мы ввели гипотезу, которая отсутствовала у Боденштейна. Мы предположили, что активные частицы, например атомы  $O$ , могут гибнуть на стенке сосуда, адсорбируясь ею (с последующей гетерогенной реакцией, например,  $O + O \rightarrow O_2$ ). Тогда левая часть эмпирического выражения оказывается пропорциональной длине цепи  $v$ , т. е. числу элементарных реакций (1) и (2) на пути от зарождения цепи до гибели ее на стенке. В 1928 г. Трифонов<sup>17</sup> у нас в лаборатории прямым опытом доказал, что и в фотохимической цепной реакции  $H_2 + Cl_2$  при давлении примерно 20 мм рт. ст. цепи действительно обрываются практически только на стенках. Скорость реакции, а значит и длина цепи в этом случае оказалась пропорциональной  $d^2$ .

Но такие неразветвленные реакции идут с постоянной скоростью  $n_0v$ , где  $n_0$  — число ежесекундно зарождающихся первичных радикалов  $P_4O$  или атомов  $O$ . Их число, как и длина цепи, плавно меняется с давлением и, следовательно, такое предположение никак не объясняет наличие нижнего предела по давлению кислорода  $(O_2)_1 = P_1$ .

И вот здесь нас осенила догадка.

А что, если наряду с неразветвленными цепями Боденштейна (рис. 3) существует и разветвление цепи (рис. 4 — редкие разветвления и рис. 5 — сплошь разветвленные цепи). Иначе говоря, пусть имеется некоторое математическое ожидание  $\delta$  того, что в среднем на каждом звене цепи возникает 1 новый атом  $O$  за счет энергии окисления  $P_4O_2$  до  $P_4O_{10}$ . Если разветвления редки, то  $\delta$  — малая дробь. Тогда, если  $v\delta = 1$ , то каждый акт обрыва цепи будет компенсироваться принудительным возникновением одной новой цепи вследствие акта разветвления. В случае же  $v\delta > 1$ , например,  $v\delta = 2$ , количество цепей будет автоматически нарастать во времени и произойдет воспламенение. Таким образом, условие  $v\delta = 1$  и является критерием перехода от ничтожно медленной (при малом  $n_0$ ) реакции к бурной реакции цепного воспламенения.

Так как для каждого данного исходного вещества величина  $\delta$  постоянна, то условие  $\nu = C$  есть условие воспламенения, что и следовало доказать.



Рис. 3

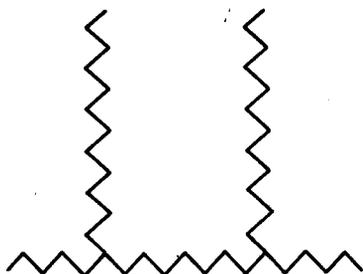


Рис. 4

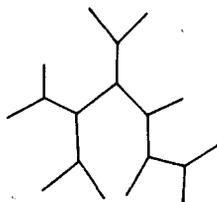


Рис. 5

Рис. 3. Схематическое изображение неразветвленной цепной реакции

Рис. 4. Схематическое изображение цепной реакции с редкими разветвлениями

Рис. 5. Схематическое изображение сплошь разветвленной цепной реакции

Неясным оставался механизм разветвлений. Однако вскоре Лейпунский<sup>18</sup> пропустил поток медленных электронов сквозь горячие при низком давлении пары фосфора, и показал, что электроны при этом значительно увеличивают свою кинетическую энергию (вплоть до 10 eV, т. е. вплоть до энергий, почти вдвое превышающих энергию диссоциации кислорода на атомы). Отсюда мы сделали заключение, что в ходе окисления  $P_4O_2$  до  $P_4O_{10}$  возникают электронно-возбужденные частицы, способные при соударении с молекулой  $O_2$  вызвать диссоциацию последней на 2 атома, что и приводит к энергетическому разветвлению цепи.

Моя работа была опубликована в 1927 г. Почти тотчас я получил письмо от Боденштейна, где он снимал свои возражения и признал наше открытие, а вскоре на съезде электрохимиков сделал это публично. Я очень благодарен профессору Боденштейну за его критику, без которой мы вряд ли продолжили бы работу Харитона, и за дальнейшую его систематическую поддержку моих работ в этой области.

А. Ф. Иоффе и все мои коллеги по Ленинграду признали наши работы и поздравили с открытием.

В 1928 г. я сообщил о предварительных результатах Рябинина<sup>19</sup> и моих по цепному воспламенению паров серы в кислороде, где были получены результаты, аналогичные опытам по воспламенению фосфора, и Загулина по цепному воспламенению смесей  $H_2 + O_2$ <sup>20</sup> и  $CO + O_2$ <sup>20</sup> (в последних двух случаях нижний предел  $p_1$  смеси имел место лишь при температуре выше некоторой критической, ниже которой всякое воспламенение исчезало).

В 1928 г. были опубликованы первые результаты Хиншельвуда и Томпсона<sup>21</sup> по изучению так называемого верхнего предела при окислении смесей водорода с кислородом. Поразительным образом самовоспламенение не происходило при давлениях смеси, больших, чем некоторое предельное значение  $p_2$ , причем давление  $p_2$  довольно быстро падало с уменьшением температуры. Соединяя данные Загулина по нижнему пределу с данными Хиншельвуда по верхнему пределу, можно было

нарисовать в координатах *давление — температура* область самовоспламенения в виде полуострова, заканчивающегося острым мысом (рис. 6). В противоположность нижнему пределу, верхний предел, если он расположен не слишком близко к мысу, не зависит от размеров и состояния стенок сосуда. Хиншельвуд также обнаружил очень сильное действие на величину  $p_2$  инертного газа, который снижал парциальное давление смеси  $H_2 + O_2$  на верхнем пределе. Уменьшение этого парциального давления оказалось близким к парциальному давлению инертного газа, так что по общему давлению верхний предел почти не смещался. Заслуга Хиншельвуда заключалась в том, что он интерпретировал явление верхнего предела в рамках представлений о разветвленных цепных реакциях. Он предположил, что обрыв при больших давлениях определяется тройным соударением активной частицы с молекулой кислорода и любой молекулой  $M$ , в частности инертного газа, а разветвление, также как и вблизи нижнего предела, определяется двойным соударением активной частицы с кислородом. Но в таком случае при росте общего давления смеси обрыв цепи будет возрастать пропорционально величине  $(O_2)(M)$ , а разветвление — пропорционально  $(O_2)$ , и при некотором общем давлении  $p_2$  обрыв станет равным разветвлению. При  $p > p_2$  самовоспламенение окажется невозможным. Температурная зависимость предельного значения  $p_2$  связана с энергией активации процесса разветвления, так как обрыв цепи, происходящий при тройных соударениях, идет практически без всякой энергии активации.

Химический механизм реакции окисления водорода стал известен лишь после того, как Льюис<sup>22</sup> представил свою знаменитую схему окисления водорода. Оказалось, что разветвление связано с реакцией атома  $H$  с кислородом:  $H + O_2 \rightarrow OH + O$  с последующей быстрой реакцией  $O + H_2 \rightarrow OH + H$ , а обрыв в объеме — с реакцией  $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$ . В этих условиях  $HO_2$  является малоактивным радикалом, не способным продолжать цепь. Для многих реакций, происходящих при относительно низких температурах, где играет существенную роль наличие атомов кислорода, возможен обрыв цепи по реакции  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ , как показали Хиншельвуд и Дальтон<sup>23</sup>.

Учитывая, что обрыв цепей может происходить как на стенке, так и в объеме (при тройных соударениях), мною в начале 30-х годов была дана количественная теория всей области самовоспламенения.

В 1929 г. мной и моими сотрудниками было показано, что аналогичный полуостров воспламенения имеет место в реакции  $CO + O_2$ <sup>20</sup>. Подобные же области цепного самовоспламенения характерны и для многих других реакций окисления, например, окисления фосфина<sup>24</sup> (рис. 7) и силана<sup>25</sup> (рис. 8).

В начале 1928 г. мной<sup>3, 4</sup> была опубликована работа о двух типах самовоспламенения. В ней впервые была дана изложенная выше теория теплового воспламенения и представлены первоначальные соображения о цепном воспламенении и развитии цепной лавины.

Что касается теории цепной лавины, то я ее здесь изложу в том виде, который был дан нами спустя несколько лет<sup>26–29</sup>.

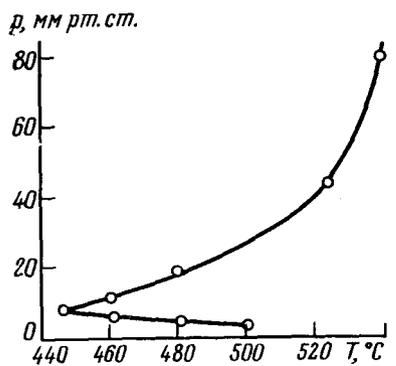


Рис. 6. Область воспламенения водорода<sup>20</sup>

Нетрудно видеть, что при наличии одного типа активных частиц (атомов или радикалов) кинетическое уравнение, определяющее их концентрацию  $n$ , примет вид (6):

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + (f - g)n \quad (6)$$

где  $fn$  — скорость реакции разветвления,  $gn$  — скорость реакции обрыва цепи, а  $n_0$  — число ежесекундно первично создаваемых в результате теплового движения активных центров. Заметим, что при постоянных концентрациях исходных газов или в начале реакции, когда выгоранием

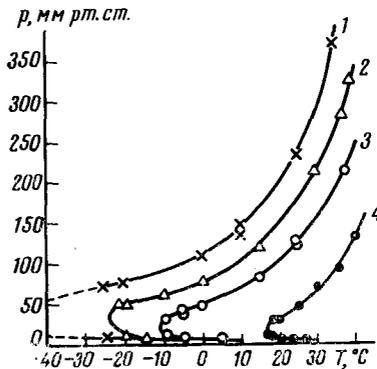


Рис. 7. Область воспламенения фосфина<sup>24</sup>  
1 — 57%  $\text{PH}_3$ ; 2 — 43%  $\text{PH}_3$ ; 3 — 22%  $\text{PH}_3$ ; 4 — 10%  $\text{PH}_3$

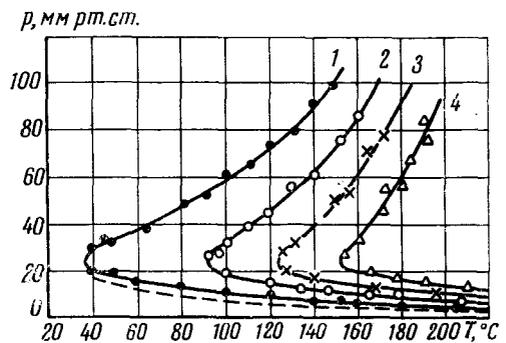


Рис. 8. Область воспламенения силана<sup>25</sup>  
1 — 49%  $\text{SiH}_4$ ; 2 — 39%  $\text{SiH}_4$ ; 3 — 30%  $\text{SiH}_4$ ; 4 — 14%  $\text{SiH}_4$

можно пренебречь,  $f$  и  $g$  постоянные величины. При низких давлениях, когда гибель активных центров определяется захватом их стенкой сосуда, величина  $g$  (при вероятности  $\epsilon$  захвата стенкой, равной 1) для цилиндрических сосудов определяется уравнением:

$$g = \frac{25,2D_0}{d^2p}$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии активных центров при  $p=1$  мм рт. ст., а  $d$  — диаметр сосуда. При очень малых значениях  $\epsilon$  имеем  $g = \frac{\epsilon u}{d}$ ,

где  $u$  — тепловая скорость активных частиц. Значения  $g$  для промежуточных случаев могут быть найдены из работ Льюиса и моих. Заметим, что, обрабатывая стенки стеклянного или кварцевого реакционного сосуда различными веществами или иными способами, можно в широком интервале (до 100 раз) менять значение предела  $p_1$  при данном диаметре.

Как правило, во всех цепных реакциях мы имеем дело не с одним, а с несколькими, минимум с двумя, активными центрами (например,  $\text{P}_4\text{O}$  и  $\text{O}$ ). И, соответственно, не с одним, а с двумя или несколькими дифференциальными кинетическими уравнениями. Однако в большинстве случаев одна из этих активных частиц реагирует значительно медленнее, чем другие, и это позволяет с известной степенью приближения свести систему дифференциальных уравнений к одному дифференциальному уравнению, которое описывает изменение концентрации этого наиболее медленного центра, концентрация которого значительно больше других. Конечно, при этом константа  $f$  делается сложной величиной, включаю-

щей константы скорости реакций всех центров. Интегрируя уравнение (6), получаем:

$$n = \frac{n_0}{f-g} (e^{(f-g)t} - 1) = \frac{n_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \quad \text{при } (f-g) = \varphi > 0 \quad (7)$$

$$n = n_0 t \quad \text{при } (f-g) = \varphi = 0 \quad (8)$$

$$n = \frac{n_0}{g-f} (1 - e^{-(g-f)t}) \quad \text{при } (f-g) = \varphi < 0 \quad (9)$$

Равенство  $f=g$  есть не что иное, как критерий, определяющий предел. При  $f>g$ , как мы видим, концентрация активных центров экспоненциально растет со временем. По этому же экспоненциальному закону растет и скорость реакции  $w_t = kn$  (где  $1/k$  — среднее время вступления активного центра в реакцию с исходной молекулой). Количество вещества  $x$ , прореагировавшего к моменту  $t$ , также экспоненциально растет со вре-

менем:  $x_t = \int_0^t w_t dt$ . В случае редких разветвлений цепи справедливо не-

равенство  $k \gg f$ , а в случае сплошь разветвленной цепи имеем  $k=f$ . В дальнейшем мы будем рассматривать развитие цепной лавины при давлениях, лишь немного превышающих нижний предел, поскольку при этих низких давлениях вследствие большой теплопроводности разогрев смеси в ходе реакции мал.

Вблизи нижнего предела  $\frac{g}{f} = \frac{p_1}{p_0}$ , где  $p_1$  — давление нижнего предела, а  $p_0$  — исходное давление смеси выше нижнего предела.

Из формулы (7) следует, что причиной цепной лавины является быстрое размножение реакционноспособных активных центров. Даже при низких давлениях, превышающих всего в 1,5–2 раза нижний предел, величина  $f$  очень велика и равна приблизительно от нескольких десятков до нескольких сотен  $\text{сек}^{-1}$ . Таким образом, развитие реакции во времени протекает в течение десятых и даже сотых долей секунды.

При  $f < g$  скорость реакции всегда меньше величины  $n_0 t$  и вскоре достигает стационарного (при отсутствии заметного выгорания) значения  $w = kn = \frac{kn_0}{g-f}$  или (при сплошь разветвленных цепях, когда  $k \approx f$ ):

$$w = \frac{n_0}{(g/f-1)} = \frac{n_0}{p_1/p_0 - 1}, \quad (10)$$

где  $p_0 < p_1$  (при  $f < g$ ).

Отсюда характерным для разветвленных реакций, протекающих под пределом, является быстрый, отнюдь не соответствующий обычным реакциям, рост скорости с приближением к пределу (рис. 9). При  $p_1/p_0 = 1$  скорость, конечно, не стремится к бесконечности, но достигает значений  $kn_0 t$ , т. е. начинает расти пропорционально времени. Отметим, что чем

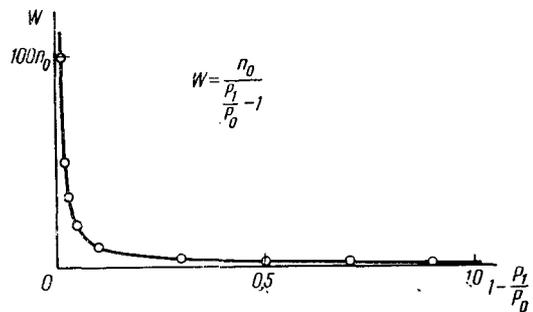


Рис. 9. Зависимость  $w$  от  $p_1/p_0$  (случай  $f < g$ )

ближе мы находимся к пределу, тем больше время достижения стационарной скорости. Однако даже при  $\frac{g}{f} - 1 = 0,01$ , т. е. когда значение  $p_0$  будет всего на 1% меньше  $p_1$ , скорость реакции практически будет достигать стационарности спустя одну секунду.

Для наглядного представления об изменении скорости реакции  $w$  и количества  $x$  прореагировавшего вещества как функции времени построим для сплошь разветвленной реакции при  $n_0 = 10^3$  и  $f = 500$  и разных значениях отношения  $p_1/p_0$ , соответствующие кривые для величины  $x$ , причем для  $f > g$  в меньшем, а для  $f < g$  в значительно большем масштабах (рис. 10, 11).

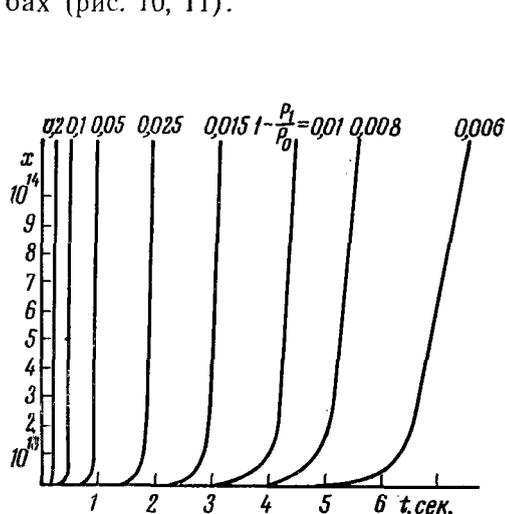


Рис. 10. Зависимость  $x$  (количество прореагировавшего вещества) от  $t$  при разных  $p_1/p_0$  ( $n_0 = 10^3$  моль/см<sup>3</sup>сек; случай  $f > g$ ;  $f = 500$  сек<sup>-1</sup>)

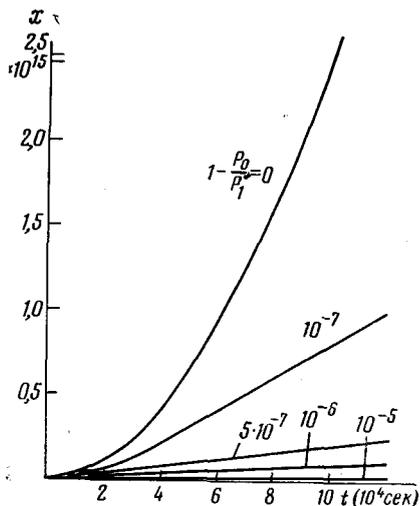


Рис. 11. Зависимость  $x$  от  $t$  при разных значениях  $p_1/p_0$  ( $n_0 = 10^3$  моль/см<sup>3</sup>сек;  $f = 500$  сек<sup>-1</sup>,  $f < g$ )

Следует заметить, что величина  $n_0$ , т. е. скорость спонтанного зарождения первичных радикалов относительно очень мала. Действительно, процесс этот связан с получением первичных активных частиц — свободных атомов и радикалов из нейтральных молекул под действием теплового движения. Тепловая диссоциация исходных молекул на два свободных атома или радикала при комнатных температурах практически не идет. Значительно более вероятен процесс получения свободных радикалов в результате реакции между исходными молекулами. Например,  $P_4 + O_2 \rightarrow P_4O + O$  или  $H_2 + O_2 = 2OH$ . Однако и такие процессы связаны с довольно большой энергией активации и потому  $n_0$  всегда мало. Следует все же отметить, что рост цепной лавины происходит столь быстро, что достаточно появления нескольких первичных активных частиц, чтобы спустя секунду они размножились в огромном количестве.

Однако принципиально могут иметь место случаи, когда даже один активный центр возникает очень редко. С таким случаем мы столкнулись, изучая совместно с Рябининым<sup>19</sup> реакцию воспламенения серы. Выше нижнего предела воспламенение в этом случае возникало лишь изредка, а в большинстве случаев его не было. Достаточно было, однако, в баллон с кислородом пропустить слабый разряд, а затем впустить кислород в сосуд, содержащий серу, чтобы воспламенение выше нижнего предела всегда имело место.

Вспомним, что в атомных бомбах для тех же целей служит источник нейтронов.

Поскольку значение  $n_0$  всегда очень мало (при давлении  $p \ll p_1$ ), скорость реакции практически равна нулю и условия для развития цепной лавины отсутствуют. При давлении чуть больше  $p_1$  скорость реакции быстро возрастает за долю секунды до весьма больших значений.

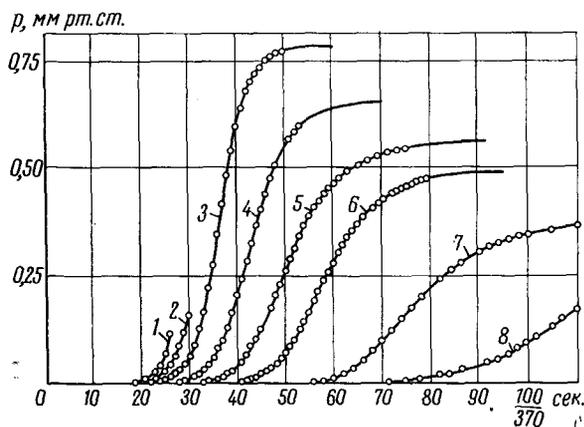
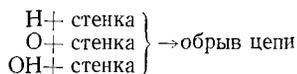
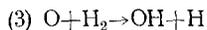
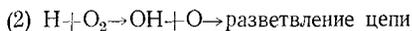
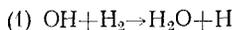


Рис. 12. Кинетика окисления смеси  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при  $485^\circ$  и различных начальных давлениях (мм рт. ст.)

1 — 8,2; 2 — 7,8; 3 — 7,4; 4 — 7,1; 5 — 6,8; 6 — 6,4;  
7 — 6,1; 8 — 5,8<sup>30</sup>

Первая экспериментальная проверка теории лавинообразного процесса цепного воспламенения была осуществлена у нас в Институте Ковальским<sup>30</sup> на примере окисления гремучей смеси ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) при  $485^\circ$  и разных отношениях  $p_1/p_0$  (рис. 12). Отсюда можно было определить величину  $f$  и, следовательно, константу разветвления<sup>31</sup>. На рис. 12 мы видим, что вплоть до 20—30% превращения опыт подтверждает экспоненциальное нарастание лавины. Кривые на больших глубинах превращения искажаются вследствие уменьшения концентраций исходных газов. Полный анализ кривых развития цепной лавины был затруднен отсутствием хороших данных о химическом механизме реакции. Экспериментальная проверка теории существенно облегчилась после того, как Льюис<sup>22</sup> предложил схему реакций окисления водорода.

Применительно к давлению вблизи нижнего предела эту схему окисления водорода, в дальнейшем строго экспериментально проверенную, можно записать в следующем виде:



Зарождение цепей предполагается происходящим по реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$ . Наименьшей (особенно в избытке водорода в смеси) является скорость реакции  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  — 17 ккал. Это единственная эндотермическая стадия. Отсюда можно было заключить, что в смесях

с избытком водорода, начиная со стехиометрической, по ходу реакции наибольшей концентрации будут достигать атомы Н. Пользуясь методом квазистационарных концентраций для изменения концентрации Н во времени, получаем выражение:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = n_0 + (2a_2 - a_2')[\text{H}] = n_0 + 2a_2 \left(1 - \frac{a_2'}{2a_2}\right) [\text{H}] \quad (11)$$

Здесь  $f = 2a_2 = 2k_2[\text{O}_2]$ ;  $g = a_2'$ ;  $n = [\text{H}]$ ;  $(1 - a_2'/2a_2) = (1 - p_1/p_0)$

Мы можем записать также дифференциальное уравнение для скорости расходования кислорода:  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = n_0 + k_2[\text{O}_2][\text{H}] \quad (12)$

Решая систему дифференциальных уравнений (11) — (12), можно рассчитать весь ход реакции от начала и до полного выгорания. Соответствующая работа была мной опубликована в 1944 г.<sup>32</sup> Налбандян и Кармилова<sup>33</sup> в 1958 г. значительно более широко и подробно повторили

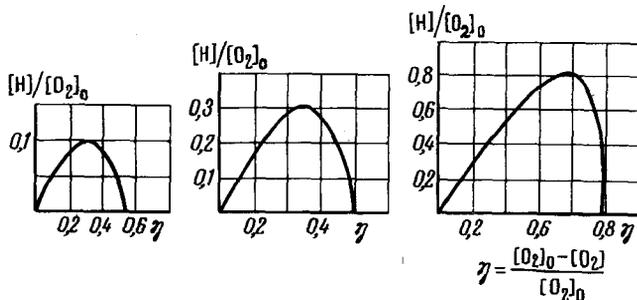


Рис. 13. Зависимость  $[\text{H}]$  от  $\eta = \frac{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]}{[\text{O}_2]_0}$  при разных значениях  $p_1/p_0$ <sup>32</sup>

опыты Ковальского<sup>30</sup> по изучению величины  $\Delta p$  как функции  $t$ . Из этих опытов можно было определить константу  $k_2$  реакции разветвления, а затем сравнить все теоретически полученные мною закономерности с опытом. Совпадение оказалось исключительно хорошим. Здесь было показано также, что отношение  $f/g = \frac{2a_2}{a_2'}$  действительно равно  $p_0/p_1$ . В ра-

боте<sup>32</sup> было также показано, что в ходе реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  при  $p_1/p_0 = 0,5$  концентрация (или парциальное давление) атомов Н при израсходовании 50% исходного кислорода должна достичь 30% от исходного кислорода и, следовательно, 60% от прореагировавшего кислорода, или 30% от парциального давления образовавшейся воды. Соответственно, при  $p_1/p_0 = 0,25$  давление атомов Н в максимуме будет составлять 80% от исходного кислорода, а при  $p_1/p_0 = 0,7$  — примерно 10% от исходного кислорода (рис. 13). Все эти соотношения имеют место при температуре порядка 500°, когда равновесная диссоциация воды практически отсутствует. Этот совершенно поразивший нас результат мы в сущности могли бы получить из нашей теории на 10 лет раньше.

При пренебрежении обрывом цепей результат трех элементарных реакций Льюиса может быть выражен следующим стехиометрическим соотношением:  $\text{H} + 3\text{H}_2 + \text{O}_2 = 3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} + 13 \text{ ккал}$  или  $3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}$ . Мы видим, что химическая энергия, выделяющаяся при образова-

нии воды по реакции  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$  расходуется на диссоциацию  $\text{H}_2$ , поддерживая тем самым быстрое развитие цепной лавины. Конечно, в конце реакции все атомы  $\text{H}$  рекомбинируют на стенке, образуя молекулы  $\text{H}_2$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом выделяется дополнительное количество энергии. Процесс, протекающий с накоплением концентрации атомарного  $\text{H}$ , вдвое превышающей концентрацию исходного кислорода, принципиально можно было бы осуществить в сосудах огромного радиуса (например, 10 м) с так обработанными стенками, чтобы величина  $\varepsilon$  была очень мала. В этом случае давление  $p_1$  было бы ничтожно малым, порядка десятитысячных долей миллиметра, и, экспериментируя при давлении, скажем, 0,1 мм рт. ст., обрывом цепей на стенках и в объеме при тройных соударениях  $\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$  можно было бы пренебречь. В этом случае быстро образующийся атомарный водород исчезал бы в результате реакции обрыва в объеме и на стенках столь медленно, что после окончания реакции мы имели бы в сосуде столько же атомов  $\text{H}$ , сколько и молекул воды. Это позволило бы использовать такой способ получения атомарного водорода для всякого рода реакций восстановления, например окислов. Практическому использованию мешают слишком низкие давления в системе. Повышение же давления до 10 мм рт. ст., что увеличило бы количество атомарного водорода в 100 раз, потребовало бы слишком больших скоростей струи, чтобы предохранить атомарный водород от рекомбинации при тройных соударениях.

Поразительный вывод об огромных относительных концентрациях атомарного водорода был экспериментально подтвержден Кондратьевой и Кондратьевым<sup>34</sup>. Они определяли концентрацию свободных атомов по разогреву, регистрируемому термопарой, помещенной в гремучую смесь, горящую при давлении несколько выше  $p_1$ , и подтвердили вывод теории, что концентрация атомарного водорода достигает 20—30% от исходной концентрации кислорода в смеси. Однако метод Кондратьева был все же не совсем прямым методом химического анализа. Дальнейшая проверка теории могла быть осуществлена благодаря идее Воеводского. Как известно, в обычных цепных реакциях концентрации атомов и радикалов слишком малы для того, чтобы методом ЭПР можно было их регистрировать. Однако в разветвленных цепных реакциях, где эти концентрации несравненно больше, метод ЭПР мог быть с успехом применен, что доказали на опыте Воеводский с сотрудниками<sup>35</sup>. Метод, как известно, позволил определить не только количество свободных радикалов, но и узнать их химический состав. Воеводский в 1960 г. показал, что концентрации атомарного водорода действительно достигают указанных выше значений.

В дальнейшем Кондратьев и Налбандян<sup>36</sup> обнаружили тем же методом наличие в пламени  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  значительных количеств атомарного кислорода, причем наибольшие концентрации оказались в смесях, бедных водородом. Вскоре этим же авторам<sup>37</sup> удалось в водородном пламени зарегистрировать сигналы ЭПР радикалов  $\text{OH}$  и определить их концентрации при разных составах смеси (рис. 14). В стехиометрической смеси значения  $[\text{H}]$  достигают  $10^{16}$  молек./см<sup>3</sup>, т. е. примерно 1 мм рт. ст. Прежде считалось (на основе значения константы скорости реакции  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ , данной Гартеком и Копшем<sup>38</sup>), что концентрация атомов  $\text{O}$  значительно меньше, приблизительно на 2 порядка, чем та, которая соответствует приведенным наблюдениям. Константа скорости реакции  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ , определенная в последнее время Азатяном<sup>39, 40</sup> методом пределов, находится в хорошем соответствии с найденными концентрациями атомарного кислорода. Измеренные методом ЭПР значения концентраций радикалов  $\text{OH}$  также согласуются с величиной константы

скорости реакции  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ , определенной Авраменко<sup>41</sup> и Кондратьевым<sup>42</sup>.

Другой реакцией, к которой был применен метод ЭПР, была реакция окисления окиси углерода. Налбандян с сотрудниками<sup>43-47</sup> провели обстоятельное изучение разреженных пламен окиси углерода с кислородом в присутствии небольших количеств веществ, являющихся донорами водорода. (Известно, что абсолютно сухие и лишенные доноров водорода смеси  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$  вообще не способны к самовоспламенению). В качестве

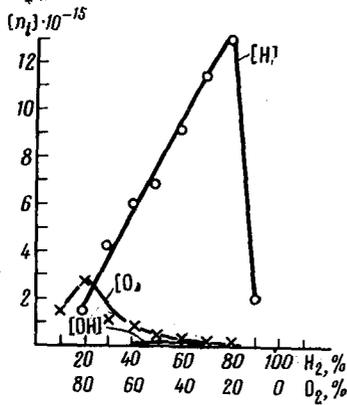


Рис. 14. Зависимость концентраций  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  от начального состава водородо-кислородной смеси<sup>37</sup>

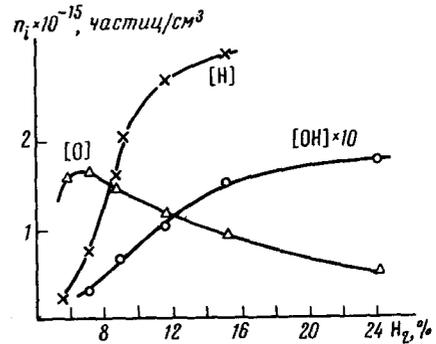
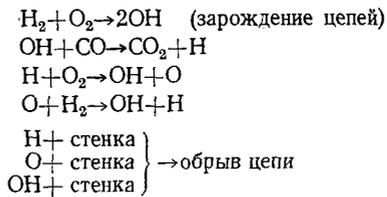


Рис. 15. Зависимость концентраций  $\text{H}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{OH}$  от начального содержания  $\text{H}_2$  в пламени  $\text{CO}$ <sup>51</sup>

добавки были взяты  $\text{H}_2$  и другие доноры. В полном согласии с цепным разветвленным механизмом горение  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{H}_2$  может быть представлено следующей схемой:



В присутствии малых добавок  $\text{H}_2$  авторам удалось в разреженном пламени этой смеси обнаружить большие концентрации атомарного кислорода, водорода и радикалов  $\text{OH}$ , концентрации которых оказались в хорошем согласии с концентрациями  $\text{OH}$ , ранее измеренными Кондратьевым<sup>41, 42, 48-50</sup> по спектрам линейчатого поглощения. Таким образом, все типы активных центров, которые предполагались ответственными за развитие цепей в этой системе, были идентифицированы.

При малых добавках  $\text{H}_2$  в пламени преобладали атомы  $\text{O}$ , при больших — атомы  $\text{H}$  (см. рис. 15, на котором приведены концентрации  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  для одной смеси  $\text{CO} + \text{O}_2$  с различными добавками  $\text{H}_2$ ). Во всех случаях концентрация атомов  $\text{H}$  и  $\text{O}$  значительно преобладала над концентрацией радикалов  $\text{OH}$ <sup>51</sup>. В Институте химической физики АН СССР Азатян, Воеводский и Налбандян<sup>39, 40</sup> предложили способ определения констант скорости реакции атомарного кислорода и водорода с молекулами различных веществ, используя явление понижения нижнего предела самовоспламенения при горении смеси  $\text{CO}$  с  $\text{O}_2$  в присутствии малых добавок  $\text{H}_2$  или других доноров водорода.

Этим методом были определены величины констант скоростей всех основных элементарных реакций в разреженных пламенах водорода и окиси углерода. Используя эти константы, можно было с помощью электронно-счетной машины рассчитать концентрации  $H_2O$  и  $OH$  в ходе реакции как функции времени и сравнить их с наблюдаемыми на опыте (методом ЭПР) изменениями концентраций всех активных частиц в зависимости от скорости струи<sup>52</sup>. Скорость струи можно рассматривать как величину, соответствующую времени реакции. Из рис. 16 для смеси  $CO+O_2+6\% H_2$ , на котором приведены расчетные (слева) и экспериментальные (справа) значения изменения концентраций  $O$ ,  $H$  и  $OH$  в пламени, следует, что данные согласуются между собой по форме кривых. Расхождение на 20% в абсолютных значениях концентраций в первую очередь следовало бы объяснить различием условий реакций в струе (где проводятся опыты) и в статике, в условиях которой ведется расчет. Очевидно, расхождение прежде всего связано с тем, что диффузия атомов в струе не учитывалась.

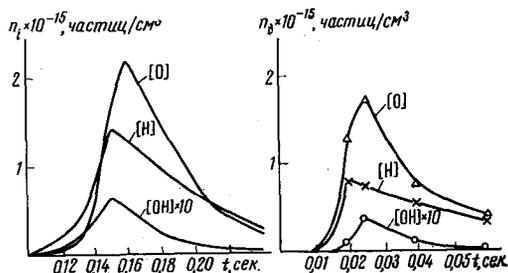


Рис. 16. Сравнение значений изменения во времени концентраций атомов  $O$ ,  $H$  и радикалов  $OH$  в пламени  $2CO+O_2+6\% H_2$ , полученных расчетом (слева) и экспериментально (справа)<sup>52</sup>

Сравнение рассчитанных и опытных значений концентраций  $H$ ,  $O$  и  $OH$  для смеси  $H_2+O_2$  приведено в таблице<sup>53</sup> (для одного и того же времени). Столь хорошее совпадение, вероятно, можно рассматривать как случайное.

Представляется существенным применить метод ЭПР к изучению механизма других разветвленных реакций, например к таким, как горение фосфора, серы, сероуглерода и др. Это направление в нашем Институте только начало развиваться.

Теперь я хочу перейти к выполненным в последние годы в нашем Институте работам, которые значительно расширили наши представления о разветвленных цепных реакциях и показали, что число реакций, имеющих разветвленно-цепной механизм, значительно больше, чем ранее можно было предполагать.

Смесь  $H_2 + O_2$   
 $p = 2,96$  мм рт. ст.,  $T = 993^{\circ} K$

	$H$	$O$	$OH$
$(n_i)_{\text{эксп}} \cdot 10^{-15}$	6	0,8	0,16
$(n_i)_{\text{теор}} \cdot 10^{-15}$	6,2	0,81	0,15

Как уже было указано, разветвления всегда связаны с использованием энергии химической реакции. На заре развития цепной теории<sup>16, 26</sup> я представлял себе, что разветвления происходят за счет образования в ходе реакции энергетически возбужденных частиц, с избытком колебательной или электронной энергии, которые, передавая энергию возбуждения молекулам исходных веществ, вызывают их диссоциацию на атомы и радикалы.

Хотя эти представления давали последовательное и наиболее общее объяснение протекания разветвленных цепных реакций, идея об участии в разветвлениях возбужденных частиц была фактически оставлена и до последнего времени почти не обсуждалась в литературе.

Дело в том, что в соответствии с современными физическими представлениями одновременная передача нескольких квантов колебательной энергии при соударении частиц чрезвычайно маловероятна.

Что касается передачи энергии от электронно-возбужденных молекул, то, хотя она и возможна, но вероятность образования самих электронно-возбужденных частиц в химических реакциях, как правило, очень мала.

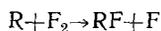
Кроме того, как мы видели на примере окисления водорода, разветвление в этой реакции осуществляется без возбужденных частиц при реакции  $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$  и далее  $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ . Таким образом, казалось бы, разветвления за счет возбужденных частиц невозможны или маловероятны. И все же в последние годы для объяснения многих явлений, наблюдавшихся в цепных реакциях, в особенности при фторировании, пришлось вновь вернуться к идее об участии в разветвлениях энергетически-возбужденных частиц, продуктов экзотермических элементарных реакций развития цепи.

Однако существенным добавлением к старым представлениям явилось то, что разветвление, как было найдено, происходит не путем передачи энергии от возбужденной молекулы продукта к молекуле исходного реагента, а при химической реакции возбужденной молекулы продукта с образованием атомов и радикалов.

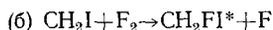
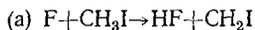
Эта химическая реакция может быть либо мономолекулярным распадом возбужденной молекулы, либо ее бимолекулярной реакцией с молекулой исходного реагента.

Поясню это на нескольких примерах реакций фторирования, изученных в нашем Институте в лаборатории Шилова<sup>54</sup>.

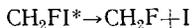
Одной из стадий цепного фторирования является реакция:



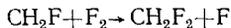
Эта реакция настолько экзотермична, что ее теплота иногда превышает энергию слабой связи образующейся молекулы  $\text{RF}^*$ . Поэтому эта молекула может мономолекулярно распадаться с образованием атомов и радикалов, что ведет к разветвлению цепи. Например, в реакции фтора с иодистым метилом цепь развивается в реакциях:



Энергия связи  $\text{C}-\text{I}$  в молекуле  $\text{CH}_2\text{FI}^*$  меньше теплоты реакции (б). Поэтому молекула  $\text{CH}_2\text{FI}^*$  может диссоциировать немедленно после своего образования:



а радикал  $\text{CH}_2\text{F}$  далее реагирует с  $\text{F}_2$ :



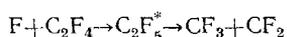
При смешивании фтора с иодистым метилом немедленно возникают пламена, даже при очень малых давлениях реагентов. По-видимому, вероятность разветвления так велика, что область самовоспламенения простирается на все практически достижимые давления.

Наиболее важным доказательством предложенного механизма явилось обнаружение методом ЭПР высоких концентраций атомов  $\text{I}$  в реакционной зоне. Было показано, что концентрация атомов  $\text{I}$  достигает более 10% концентрации исходного  $\text{F}_2$ <sup>55</sup>. При этом в зоне реакции (она проводится при очень малых давлениях) практически отсутствует разогрев.

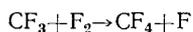
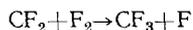
Интересно, что в то время как в газовой фазе реакция  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $\text{F}_2$  идет очень легко, причем в соответствии с предложенным механизмом выделяется иод, в растворе инертного масла фтор не выделяет иод из иодистого метила. Это значит, что в реакции в принципе все же существует верхний предел, вызываемый потерей энергии возбужденными молекулами  $\text{CH}_2\text{FI}^*$  при соударениях с окружающими молекулами<sup>56</sup>.

В последнее время кинетика реакции фтора с иодистым метилом была рассчитана теоретически на электронно-счетной машине, исходя из элементарных стадий с включением предложенной реакции разветвления. Полученные результаты по составу продуктов при разных соотношениях реагентов оказались в хорошем согласии с опытом.

Другой тип реакции разветвления появляется при реакции присоединения фтора к олефинам. Например, при фторировании тетрафторэтилена образующийся при присоединении атома  $\text{F}$  к олефину радикал  $\text{C}_2\text{F}_5$  может мономолекулярно распадаться с разрывом связи  $\text{C}-\text{C}$  по реакциям:



Действительно, суммарный тепловой эффект этих двух реакций положителен и составляет  $\sim 20$  ккал/моль, т. е. тепловой эффект первой реакции является достаточно высоким, чтобы обеспечить последующую диссоциацию радикала. При этом возникает разветвление, так как при реакции  $\text{CF}_2$  с  $\text{F}_2$  образуются два новых атома  $\text{F}$ :



При смешивании фтора с тетрафторэтиленом легко возникает пламя. В соответствии с механизмом цепной разветвленной реакции в реакционной зоне при фторировании  $\text{C}_2\text{F}_4$  были обнаружены очень большие концентрации атомов  $\text{F}$ .

Если энергия возбуждения радикала, образовавшегося при присоединении атома  $\text{F}$  к олефину, недостаточна для его распада, разветвление может произойти в результате его дальнейшей реакции с  $\text{F}_2$ . В двух последовательных реакциях накапливается достаточно энергии для мономолекулярного распада образующейся молекулы, что вызывает разветвление.

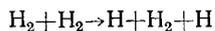
Исследование газофазных реакций фтора с тетрахлорэтиленом и дибромэтиленом методом ЭПР показало, что в зоне этих реакций образуются очень большие концентрации атомов  $\text{F}$  и  $\text{Cl}$  в первом случае и атомов  $\text{F}$  и  $\text{Br}$  — во втором, что подтверждает предположение о разветвленном характере этих реакций.

В тех случаях, когда энергии возбуждения недостаточно для мономолекулярной реакции диссоциации связи, разветвление может произойти при бимолекулярной реакции возбужденной молекулы продукта реакции с исходной молекулой фтора. Механизм образования радикалов при бимолекулярном взаимодействии валентно-насыщенных молекул является менее обычным, чем мономолекулярный распад молекулы, и поэтому о нем я хотел бы здесь напомнить.

В 1954 г. мною<sup>29</sup> было высказано предположение, что энергия активации эндотермической реакции  $\text{RX} + \text{IR} \rightarrow \text{R} + \text{XI} + \text{R} - q$  близка к затрате энергии  $q$ , а активационный барьер ее близок к нулю.

Действительно, рассматривая обратную реакцию, где два радикала R атакуют молекулу XI, можно сделать вывод, что ее активационный барьер, вероятно, еще меньше, чем в реакции  $R + XI \rightarrow RX + I$ , а мы знаем, что активационный барьер реакций радикалов с молекулами обычно не превышает нескольких килокалорий на моль. Из принципа детального равновесия следует, что реакция двух молекул с образованием двух радикалов также будет иметь малый активационный барьер.

Эти соображения были теоретически подтверждены для простейшей реакции двух молекул водорода:



Кроме того, у нас в Институте были поставлены специальные опыты с непосредственной регистрацией радикалов методом ЭПР для тех случаев, когда затрата энергии в реакции невелика.

Молекулярный фтор является одним из примеров таких молекул, для которых бимолекулярные реакции типа  $F_2 + HR \rightarrow F + HF + R$  особенно благоприятны, так как они не связаны с большой затратой тепла или они даже экзотермичны. Именно таким образом происходит инициирование большинства цепных реакций фторирования<sup>57</sup>.

Энергия активации таких реакций, по-видимому, всегда меньше энергии возбуждения молекул, образующихся в экзотермических реакциях цепного фторирования. Таким образом, та же бимолекулярная реакция образования радикалов из двух молекул может иметь место и при разветвлении. Возбужденные молекулы продукта могут реагировать с  $F_2$  без всякой дополнительной энергии активации, что создает возможность разветвления цепи.

Простейшим примером служит реакция фторирования водорода. В этом случае в цепи, аналогичной цепи Нернста для реакции водорода с хлором:  $F + H_2 \rightarrow HF + H$ ;  $H + F_2 \rightarrow HF + F + 98$  ккал, вторая реакция экзотермична на 98 ккал; это более чем вдвое превышает энергию связи  $F-F$ .

Реакция



требует затраты энергии 38 ккал, отвечающей энергии диссоциации фтора. Можно предположить, что основная часть молекул  $HF^*$ , образующихся в элементарном акте  $H + F_2 \rightarrow HF + F + 98$  ккал, несет на себе большую часть энергии этой реакции, например, 60 ккал. Это значительно превышает затрату энергии и соответственно энергию активации процесса (I).

Таким образом, в этом случае возникает разветвление за счет реакции возбужденной молекулы  $HF^*$  с  $F_2$ . Результаты опытов подтверждают это предположение. Было найдено, что область самовоспламенения в реакции водорода с фтором ограничена четкими верхним и нижним пределами по давлению, что является одним из признаков разветвленной цепной реакции<sup>58</sup>.

Надо отметить, что реакция фтора с водородом всегда казалась загадочной, причем различные авторы получали очень противоречивые результаты.

Так, Эйринг и Кассель<sup>59</sup> утверждали, что хотя смесь водорода и фтора легко взрывается, им удавалось готовить смеси, устойчивые при суммарном атмосферном давлении реагентов и при комнатной температуре.

Другие авторы (Гроссе и Киршенбаум<sup>60</sup>) объясняли эти результаты

экспериментальными ошибками и показали, что смеси водорода и фтора всегда воспламеняются при комнатной температуре.

При учете механизма цепного воспламенения становится ясным, что эти противоречия, по-видимому, объясняются тем, что одни из авторов работали со смесями внутри полуострова воспламенения, а другие — вне его. Отметим, кстати, что обрыв в объеме происходит при реакциях с кислородом, так что положение верхнего предела сильно зависит от концентрации примесей кислорода во фторе.

Во всех приведенных примерах можно видеть, что возбужденные молекулы продукта не передают энергию исходным молекулам. В то же время именно эта энергия непосредственно используется в химических реакциях образования атомов и радикалов, начинающих новые цепи, и она тем самым осуществляет разветвление. Таким образом, старые представления о большой роли возбужденных молекул в разветвлении нашли здесь свое приложение. В связи с этим можно отметить, что при всякой экзотермической реакции атома или радикала с молекулой, молекула продукта реакции в первый момент оказывается значительно колебательно возбужденной. Зарегистрирован ряд случаев, когда подавляющая часть энергии реакции сосредотачивается на колебательных степенях свободы молекулы.

Данные по диссипации колебательной энергии показывают, что этот процесс идет достаточно медленно по той же причине (о которой говорилось ранее) — малой вероятности многоквантовых переходов, и что самое главное, при больших колебательных квантах даже передача одного кванта требует обычно  $10^3$ — $10^4$  соударений.

Однако даже в свете всех вышеприведенных рассуждений нельзя ожидать, чтобы вероятность разветвления была близка к единице, т. е. чтобы цепи были сплошь разветвленными. Но для того чтобы развивалась цепная лавина, достаточно, чтобы было больше одного разветвления на полную длину цепи, т. е. чтобы вероятность разветвления была бы больше, чем  $1/v$ . Так как длины основных цепей в подобных реакциях очень велики, по крайней мере, от сотен до десятков тысяч, то такого порядка вероятности разветвления вполне обеспечивают механизм нарастания цепной лавины.

Вероятность разветвления в значительной степени определяется энергией, выделяющейся в элементарных реакциях разветвления цепи. Поэтому неудивительно, что в газофазных реакциях молекулярного фтора, для которого элементарные реакции особенно экзотермичны, открыто так много разветвленных цепных процессов. Можно с полным основанием сказать, что цепное газофазное фторирование почти целиком относится к области цепных разветвленных реакций.

Другой хорошо изученный класс разветвленно-цепных реакций — газофазное окисление молекулярным кислородом. Разветвление здесь также осуществляется за счет химической энергии: в данном случае за счет образования прочных связей Н—О и С—О при сравнительно слабой связи О—О. Элементарные процессы в этом случае менее экзотермичны, чем при фторировании, и, соответственно, в газовой фазе здесь осуществляются как разветвленные реакции, так и неразветвленные (или вырожденно-разветвленные) цепные реакции.

Однако область разветвленных цепных реакций не ограничивается окислением и фторированием. Известно, например, что распад  $\text{NCl}_3$  на  $\text{N}_2$  и  $\text{Cl}_2$  происходит как разветвленный цепной процесс, обладающий верхним пределом<sup>61</sup>. Несомненно, что энергия для разветвления здесь обеспечивается очень большой энергией связи образующейся молекулы  $\text{N}_2$  (225 ккал/моль). В связи с этим следовало бы рассмотреть и другие

реакции распада с выделением  $N_2$ . Возможно, что пример с  $NCl_3$  не исключение.

Существуют и другие примеры цепных реакций, где гипотеза о разветвлениях цепей объясняет наблюдающиеся закономерности. Так, при хлорировании ацетилена по данным Штерна (у нас) и Портера (в Англии), наблюдаются явные предельные явления. Следует отметить, что при хлорировании ацетилена освобождается особенно значительная энергия по сравнению с хлорированием других соединений.

Наконец, при газофазном нитровании алканов, как это показано Штерном<sup>62</sup>, при некоторых давлениях и температурах наблюдаются вспышки холодных пламен. Здесь также особую роль играет образование в ходе элементарного экзотермического акта продукта, содержащего избыток энергии и вследствие этого мономолекулярно распадающегося с образованием радикалов.

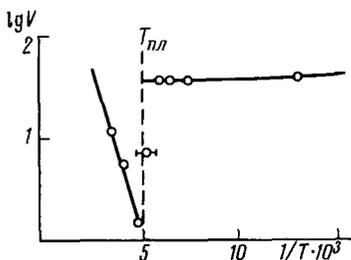
Таким образом, выделение тех или других форм энергии в цепных реакциях используется для их ускорения, что создает условия взрыва. Энергия, сосредоточенная в отдельных молекулах в виде колебательно-го или электронного возбуждения, используется для разветвлений при цепном самовоспламенении.

Этот принцип использования энергии цепной реакции можно рассматривать и значительно шире, в применении к молекулам, обладающим значительной химической энергией. Промежуточное образование молекул, таких как перекиси и альдегиды, невозбужденных, но обладающих достаточным запасом химической энергии по сравнению с конечными продуктами реакции (например,  $CO_2$  и  $H_2O$ ), может привести за счет их кинетической нестабильности к медленному разветвлению, которому я дал термин «вырожденное разветвление».

Как известно, огромное количество газофазных и жидкофазных реакций окисления происходит по механизму именно таких вырожденно-разветвленных цепных реакций.

В заключение я хотел бы сообщить некоторые результаты по неразветвленным реакциям полимеризации при низких температурах.

Рис. 17. Температурная зависимость скорости полимеризации акрилонитрила<sup>63</sup>



В 1960—1961 гг. в Институте химической физики АН СССР Ениколюпаном и Гольданским с сотрудниками<sup>63</sup>, а затем и в других институтах у нас и за рубежом<sup>64, 65</sup> было показано, что при твердофазной полимеризации ряда мономеров (акрилонитрил, винилацетат, метилметакрилат, формальдегид и др.) под действием электронов с энергией 1,5 MeV скорость реакции в широких интервалах температур облучения (вплоть до  $77^\circ K$ ) не зависит от температуры. На рис. 17 показана зависимость начальной скорости полимеризации акрилонитрила от обратной температуры. Как видно, скорость полимеризации в жидкой фазе падает при уменьшении температуры в соответствии со значением энергии активации  $E = 3000 \text{ кал/моль}$ , но в точке замерзания (т. пл. =  $355^\circ K$ ) возрастает в 25 раз и далее остается неизменной до  $77^\circ K$ . Иными словами, эффективная энергия активации в твердой фазе равна нулю. При переходе из жидкой в твердую фазу скорость, вообще говоря, может как сильно возрастать (акрилонитрил, формальдегид), так и сильно убывать (метилметакрилат) или оставаться почти неизменной (винилацетат)<sup>63</sup>. Но, что резко бросается в глаза во всех случаях, это

факт постоянства скорости в широком интервале температур, в твердой фазе от  $77^\circ\text{K}$  до температур плавления.

В настоящее время известно уже гораздо большее количество мономеров, полимеризующихся в твердой фазе с нулевой энергией активации.

Известны и другие типы температурной зависимости полимеризации. Например, полимеризация гексаметилциклотрисилоксана (ГМЦТС) в жидкой фазе практически отсутствует, скорость процесса резко возрастает при приближении к точке замерзания, достигает максимума в твердой фазе вблизи этой точки и при дальнейшем понижении температуры вновь падает, переходя постепенно на плато, которое простирается вплоть до  $77^\circ\text{K}$  (рис. 18).

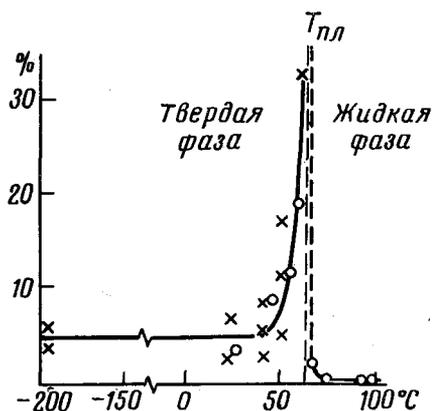


Рис. 18. Температурная зависимость скорости полимеризации гексаметилциклотрисилоксана <sup>63</sup>

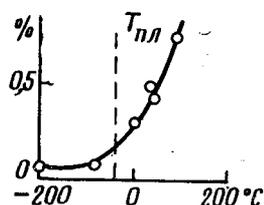


Рис. 19. Температурная зависимость скорости полимеризации фенилацетилена <sup>63</sup>

В случае полимеризации фенилацетилена при переходе через точку плавления вообще не происходит резкого изменения энергии активации (рис. 19) <sup>63</sup>, и с понижением температуры скорость реакции все время медленно падает, обнаруживая при близких к  $77^\circ\text{K}$  лишь некоторую тенденцию к выходу на плато.

Оставались, однако, сомнения в том, протекает ли реакция полимеризации в ходе облучения образца или лишь при его дальнейшей обработке (размораживании и выделении полимера). Для выяснения этого вопроса Баркалов, Гольданский, Ениколопан <sup>66</sup> с помощью специально калориметра сняли термографические кривые размораживания при постепенном нагревании ранее облученного при температуре  $-196^\circ$  винилацетата. Было обнаружено два пика тепловыделения: вблизи температуры фазового перехода винилацетата ( $-129^\circ$ ) и вблизи температуры плавления ( $-93^\circ$ ). Тот же опыт был проведен этими авторами без всякого облучения. Термографические кривые в последнем случае практически совпали с предыдущими. Это доказывало отсутствие реакции полимеризации в условиях размораживания. Действительно, если бы реакция полимеризации шла в ходе размораживания, кривые в обоих случаях должны были бы быть различными вследствие дополнительного выделения тепла реакцией полимеризации в первом опыте.

Баркалов, Гольданский, Рапопорт <sup>67</sup> с помощью специально созданной дифференциальной термпары непосредственно измерили тепловы-

деление в ходе облучения акрилонитрила при  $-196^\circ$ , а, следовательно, скорость полимеризации и общее количество выделившегося тепла. Оказалось, что скорость полимеризации и общее количество тепла очень близки к кинетическим кривым, измеренным по выходу полимера после размораживания. Это доказывало, что вся реакция полимеризации шла при низкой температуре непосредственно под действием пучка. К сожалению, удалось провести лишь несколько подобных опытов вследствие разрушения калориметра.

Во Франции Бензассон и Дворкин<sup>68</sup> в лаборатории Мага повторили опыты с акрилонитрилом и сняли термографическую кривую размораживания. На основании этих опытов они пришли к заключению, что  $\sim 30\%$  реакции полимеризации протекает при  $-196^\circ$  в ходе облучения, остальные  $\sim 70\%$  — вблизи фазового перехода акрилонитрила в пределах от  $-140$  до  $-100^\circ$  в ходе размораживания.

В последнее время Тальрозе и Крицкая<sup>69</sup> в ИХФ проводили опыты с полимеризацией акрилонитрила в несколько иных условиях (тонкая пленка замороженного мономера облучается электронами с энергией 2 keV, пробег которых в веществе много меньше толщины пленки и составляет всего 0,25  $\mu$ ), с применением весьма совершенного адиабатического калориметра. Измерение тепловыделения проводили непосредственно под пучком. Выполненные ими еще в 1964 г. опыты показали, что при температуре фазового перехода ( $-135^\circ$ ) имеет место быстрая реакция полимеризации, в то время как, согласно последним данным продолжаемых ими опытов, при  $-196^\circ$  реакция вообще не идет.

Таким образом, у всех трех групп авторов получились разноречивые результаты при изучении полимеризации акрилонитрила: первая группа пришла к заключению, что реакция полимеризации идет целиком при  $-196^\circ$  и вовсе не идет в ходе размораживания; вторая — что при  $-196^\circ$  полимеризация под пучком идет лишь частично, частично же — после облучения в процессе размораживания, в фазовом переходе; третья группа считает, что реакция идет лишь при температуре фазового перехода и совсем не идет при  $-196^\circ$ . Очевидно, необходимы дальнейшие исследования, чтобы прийти к единой точке зрения.

Прежде всего разберем вопрос о том, почему вообще облучение вызывает полимеризацию в твердом теле. Под действием облучения в твердом теле (как в жидкости, так и в газе) возникают свободные радикалы, электроны и ионы, которые, естественно, могут быть начальными центрами развития цепной полимеризации. Однако в твердом теле все эти частицы оказываются очень мало подвижными (электроны по той причине, что они довольно быстро могут быть захвачены соответствующими ловушками). Что это действительно так, можно было убедиться прямыми опытами, в которых мономеры заменялись веществами, не способными к полимеризации. Концентрации свободных радикалов в этом случае можно было непосредственно измерить методом ЭПР. Оказалось, что концентрация свободных радикалов не меняется во времени, как при  $T = -196^\circ$ , так и при повышении температуры вплоть до температуры соответствующего фазового перехода, а при отсутствии такового — вплоть до температур, сравнительно близких к точке плавления. В этих условиях свободные радикалы быстро рекомбинируют и исчезают.

Таким образом, при приближении к точке фазового перехода подвижность свободных радикалов очень быстро возрастает. То же происходит и с электронами. Бубен и Никольский<sup>70</sup> у нас в Институте наблюдали, что образцы, предварительно облученные при  $-196^\circ$ , испускают при повышении температуры свет во всех фазовых переходах и

практически не испускают света в промежутках между фазовыми переходами. Это происходит настолько четко, что они предложили этот метод (радиотермолюминесценция) как весьма эффективный и простой для определения точек всех фазовых переходов. Очевидно, что захваченные разного типа ловушками электроны освобождаются и рекомбинируют с ионами в точках фазовых превращений. Нам интересен здесь тот факт, что фазовый переход делает и электроны подвижными. Ясно, что в фазовом переходе при резкой перестройке атомов могут создаваться условия, благоприятные для процессов диффузий и для процессов переходов электронов.

Естественно поэтому, что процессы полимеризации мономеров, инициируемые свободными радикалами, ионами и электронами, образующимися при облучении, будут особенно легко протекать в областях фазового перехода.

Таким образом, трудно предположить, что в твердых мономерах после облучения может протекать реакция полимеризации при температурах ниже фазовых переходов. Однако непосредственно под пучком полимеризация в принципе может идти при сколь угодно низких температурах, поскольку свободные радикалы, ионы и электроны рождаются «горячими» и, таким образом, могут осуществлять инициирование роста полимерной цепочки. Теоретически поэтому не исключается возможность полимеризации при сколь угодно низких температурах.

Здесь, однако, надо учесть еще одно обстоятельство. Чтобы рост полимерной цепи мог идти быстро и с энергией активации  $E=0$ , нужно соответственное расположение присоединяющейся молекулы мономера по отношению к концевому радикалу или иону растущей полимерной цепи. В фазовых переходах, где молекулы могут перемещаться, такая ориентация может легко происходить. При более низких температурах в твердом теле соответствующие повороты осуществляются трудно и, таким образом, реакция полимеризации оказалась бы связанной с достаточно большой энергией активации. Однако в каждом акте роста полимерной цепи выделяется энергия 14—20 ккал/моль. Эта энергия достаточна, чтобы обеспечить подвижность соседней молекулы мономера, т. е. чтобы повернуть ее в нужное положение. Таким образом, в принципе возможна реакция без энергии активации и при сколь угодно низких температурах.

Наконец, еще одно важное соображение. При полимеризации происходит увеличение плотности вещества вследствие того, что расстояние между атомами углерода в двух соседних молекулах мономера  $C=C-C=C-C=C$  больше, чем в полимере  $C-C-C-C-C-C$ . Таким образом, развивающаяся в мономере полимерная цепочка оказывается растянутой. В твердом теле при низких температурах, где нет фазовых переходов, такой цепочке очень трудно сжаться. Она оказывается вмороженной в тело твердого мономера. Растянутая молекула может оказаться, таким образом, термодинамически неустойчивой. И тогда при низкой температуре полимеризация под пучком окажется невозможной.

Не исключено, что для молекул мономера, расположенных вдоль дефектов, например на поверхностях мелких кристалликов, реакция со сжатием получающейся полимерной цепочки может оказаться достаточно вероятной, во всяком случае, неизмеримо более вероятной, чем в объеме. Быть может, именно с этим обстоятельством связано так называемое «запределивание» выхода полимера под пучком, как это было отмечено Каргиным, Кабановым и Паписовым<sup>71</sup>. В то время как при температурах от жидкого азота до фазового перехода наблюдается

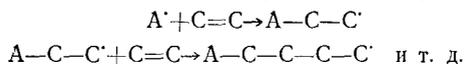
«запределывание» выхода полимера, причем максимальный его выход под пучком исчисляется процентами от общей концентрации исходного мономера (постепенно увеличиваясь с температурой облучения), то, как это было показано Баркаловым, Гольданским, Ениколопяном и другими<sup>66</sup>, облучением при температуре фазового перехода и выше «запределывание» выхода полимера снимается, т. е. здесь полимеризация может идти уже по всему объему.

Перехожу теперь к главному вопросу — как можно себе вообще представить, что реакция роста цепи в твердой фазе может протекать с нулевой энергией активации.

Полимеризационные процессы в жидкой фазе достаточно изучены и они могут быть двух родов.

### 1. Радикальная полимеризация

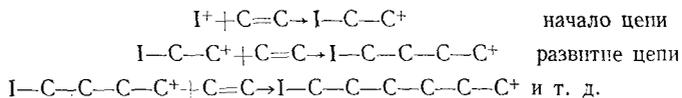
Радикальная полимеризация идет под действием свободных радикалов  $A\cdot$ , получаемых либо за счет облучения светом соответствующей длины волны, либо за счет самопроизвольного распада следов перекиси, примешанной к жидкому мономеру или его раствору:



Для радикальной полимеризации в жидкой фазе энергия активации роста цепи составляет 3—5 ккал/моль. Нет никаких оснований считать, что в твердом теле эта энергия может оказаться равной нулю. Поэтому радикальная полимеризация не могла бы объяснить получения наших кривых температурной зависимости скорости реакции, если бы оказалось, что они действительно отражают ход реакции под пучком. Соображения о том, что в момент акта роста цепи выделяется энергия, при ближайшем рассмотрении не может объяснить равенства нулю энергии активации и возникновения длинных чисто энергетических цепей полимеризации.

### 2. Ионная полимеризация

Этот тип полимеризации, в частности, идет под действием кислот XI. Ионная полимеризация схематически может быть изображена так:



Несмотря на большое количество полимеризационных процессов ионного характера, механизм ионной полимеризации недостаточно выяснен. Полагают, что ион  $C-C^+$  сопровождается противоионом  $Z^-$ , так что правильно представлять себе концевую группу растущего полимера в виде  $I-C-C-C-C^+ + C=C$ . При присоединении следующей мо-

номерной молекулы положительный заряд переходит на крайний атом углерода образующегося полимерного радикала. Одновременно перемещается к нему противоион  $I-C-C-C-C^+$ .

Это перемещение в жидкой среде, особенно, если ион  $Z^-$  сольватирован, затруднено. И в этом, видимо, заключается причина наличия энергии активации ( $\sim 3000$  ккал/моль) при ионной полимеризации. Если бы

не было этих осложняющих обстоятельств (наличие противоиона, сольватных оболочек и т. д.), если бы, например, полимеризация шла в вакууме, то сам по себе процесс присоединения мономера с «перетеканием» электронов и, таким образом, перемещение положительного заряда вдоль нарастающей углеродной цепочки, вероятно, протекал бы без всякой энергии активации. Обоснованием этого могут служить опыты Тальрозе в ИХФ<sup>72</sup> и Стивенсона<sup>73</sup> в США, наблюдавших различные реакции ионов с молекулами в вакууме, в камере масс-спектрометра. Оказалось, что практически для всех экзотермических реакций такого рода энергия активации равна нулю. Кроме того, в последнее время американскими<sup>74</sup> и канадскими<sup>75</sup> исследователями было показано, что в ионных источниках масс-спектрометра при сравнительно больших давлениях протекают ионные реакции полимеризации с длиной цепи до 8 звеньев и энергией активации практически равной нулю. В то же время в растворах ионные реакции всегда требуют энергии активации в связи с наличием сольватных оболочек и взаимодействий с противоположно заряженными ионами. С этим могло бы быть связано наличие энергии активации в жидкой фазе и отсутствие ее в твердой фазе.

В твердом теле, особенно при низкой температуре, при его облучении быстрыми электронами или  $\gamma$ -лучами создается, по моему мнению, ситуация гораздо более близкая к условиям опытов в камере масс-спектрографа, чем к условиям роста цепей в жидкой фазе. Здесь существенны два обстоятельства. Первое — это возникновение в твердом теле или в жидкости под действием ионизирующих излучений вторичных электронов с энергией 10—30 V. Эти электроны уходят от иона на расстояния, значительно более далекие, чем радиус действия сколь угодно существенных кулоновских сил. При этом они захватываются примесью или какой-либо ловушкой. Разница между жидкостью и твердым телом (вне фазового перехода) заключается в том, что в жидкости, как и в фазовом переходе, сохраняется подвижность иона или электрона, связанного с ловушкой, достаточная для быстрого сближения иона и электрона с образованием ионной пары. Как мы уже указывали, электростатические силы, связывающие эту пару, препятствуют безактивационному росту ионной полимерной цепочки. В твердом же теле, особенно при низкой температуре, как ион, так и электрон, захваченный ловушкой, практически неподвижны, и, таким образом, ион в этом случае, как и при низких давлениях в камере масс-спектрографа, может осуществлять рост полимерной цепи без всякой энергии активации.

Вторая возможность заключается в том, что сравнительно быстрый электрон с энергией  $\sim 10\text{--}30$  V геометрически никуда не уходит, но попадает в зону полупроводимости и образует с зарядом иона пару электрон — дырка, которая в виде экситона может, как известно, существовать довольно долго, перемещаясь в твердом теле практически без сопротивления. При этом передвигающиеся частицы могут осуществлять быструю реакцию полимеризации. Таким образом, полимерная цепочка будет как бы следом движения экситона, конечно, несколько замедленного необходимостью перемещений углеродных атомов полимерной цепи, измеряемых долями Ангстрема. В этом случае скорость движения экситона, как и скорость роста полимерной цепи, составляют величину  $\sim 10^5$  см/сек. Гибель экситона будет определять обрыв цепи.

Как мы видели выше, до последнего времени все экспериментальные данные приводят к тому, что реакции полимеризации ряда мономеров протекают полностью или в значительной своей части непосредственно под пучком при низких температурах вплоть до  $-196^\circ$ . В настоящее время у нас в Институте<sup>76</sup>, а также Абкиным<sup>77</sup> в НИФХИ

им. Л. Я. Карпова и Мага во Франции начаты опыты по изучению реакции полимеризации при гелиевых температурах. Уже обнаружено, что при облучении при температуре жидкого гелия мономеры дают после размораживания полимер с выходами, близкими к наблюдаемым при облучении в жидком азоте. Однако и здесь остается пока вопрос, не возникает ли образующийся полимер в ходе размораживания.

Если бы полимеризация непосредственно при  $4,2^\circ\text{K}$  была твердо установлена, то единственным ее объяснением следовало бы считать возможность энергетических цепей полимеризации, и это потребовало бы введения существенно новых представлений в химическую кинетику, например введение экситонной гипотезы. Это могло бы открыть новую страницу в кинетике.

Однако, как мы видели, в самое последнее время были сделаны новые эксперименты, которые противоречат такому предположению. Они приводят к заключению, что при  $-196^\circ$  реакция полимеризации акрилонитрила под пучком не протекает. Если будущие проверочные опыты всех авторов покажут, что это действительно так, то, конечно, на первый взгляд все это будет выглядеть гораздо более тривиально. Состояние вещества в фазовом переходе аналогично жидкому или состоянию мономера в твердом состоянии, вблизи точки плавления.

Однако, если внимательно вдуматься, то и в этом случае дело обстоит не так просто. Так, в случае облучения акрилонитрила и формальдегида при переходе от жидкости к твердому мономеру, т. е. чуть выше температуры замерзания, скорость реакции в твердом состоянии в первом случае в 25 раз, а во втором случае в 100 раз выше, чем в жидком. Не надо забывать, что есть такие случаи, как, например, радиационная полимеризация ГМЦТС, когда в жидкой фазе реакция при облучении практически не идет, а в области температур замерзания скорость превращения сразу же достигает очень больших значений, постепенно падающих с дальнейшим понижением температуры. Можно привести еще много подобных фактов.

Следовательно, твердое состояние может во многих случаях способствовать реакции полимеризации. Часто говорят, будто в твердом состоянии возможно образование заготовок полимерных молекул в виде цепочек молекул мономера с правильной угловой ориентацией друг относительно друга, близкой к той, которая отвечает расположению атомов С в полимерной цепочке. Иными словами, здесь как бы образуются своеобразные «полимономерные» комплексы, предшествующие реакции полимеризации и облегчающие ее протекание после инициирования, если одна из молекул мономера оказывается ионизированной. Такая ситуация в легко подвижном жидком мономере не может реализоваться. Как отметил Каргин<sup>78</sup>, в твердом состоянии вблизи точки плавления, или в фазовом переходе, где имеет место ограниченная подвижность, создаются наилучшие условия для оптимального взаимного расположения молекул и осуществления такого рода ассоциатов. Однако и эта гипотеза пока еще не нашла прямого экспериментального подтверждения.

Кроме того, здесь надо отметить еще одно важное обстоятельство. До сих пор не измерена константа скорости роста цепи непосредственно в точках фазовых переходов (в частности, вблизи точки плавления). Таким образом, по существу остается неизвестным, идет ли здесь рост цепи с энергией активации или безактивационно. Надо иметь в виду, что само по себе правильное расположение молекул мономера отнюдь не снимает энергии активации, которая при этом должна была бы быть отчасти такой же, как и для жидкой фазы (поскольку в жидкой фазе, как это хорошо известно, молекулы «выбирают» путь реакции, отве-

чающий наименьшей энергии активации). Для того, чтобы энергия активации вблизи фазовых переходов и в точке плавления могла оказаться более низкой, чем в жидкой фазе, или в пределе равной нулю нужно не только правильное расположение молекул мономера, но необходимо именно образование соответствующих «полимономерных» комплексов. Сейчас уже известен довольно широкий круг явлений, когда комплексообразование может приводить к существенному облегчению реакции, связанному не только с повышением предэкспонента, но и со снижением энергии активации. Не исключена возможность, что при соответствующем инициировании может происходить практически мгновенное преобразование «полимономерного комплекса» в полимерную цепочку.

В заключение я хотел бы рассказать о некоторых совсем иных опытах, которые, однако, также свидетельствуют о существовании чрезвычайно быстрых процессов полимеризации и притом в отсутствие каких-либо специальных химических инициаторов цепей. А. Н. Дремин в нашем Институте разработал чрезвычайно интересный метод исследования химических реакций и фазовых превращений под действием ударных волн, возбуждаемых взрывом ВВ и распространяющихся по твердому мономеру. При этом во фронте ударной волны достигаются давления от 10 000 до сотен тысяч атмосфер. Оказалось возможным по форме фронта ударной волны получить много сведений о химических превращениях. В последнее время Дремин существенно расширил этот метод, найдя способ сохранения подвергнутых действию ударной волны образцов без разрушения их действием волны. Наряду со сведениями, полученными от исследований фронта ударной волны, проходящей через изучаемое исходное вещество, это позволило непосредственно наблюдать происходящие в нем превращения.

Этим методом уже получен и опубликован ряд результатов. Однако сейчас я остановлюсь лишь на исследовании этим методом процессов полимеризации, которое было проведено Баркаловым, Гольданским, Дреминым, Талброзе, Ямпольским с сотрудниками<sup>79, 80</sup>. Оказалось, что под действием ударной волны происходит довольно глубокая полимеризация многих мономеров в твердом состоянии. Исследование формы фронта показывает, что процесс полимеризации происходит во фронте ударной волны в течение времени, меньшем  $10^{-5}$  мсек. Расчетная температура мономера в ударной волне не превышает  $200-300^\circ$ . Мы знаем, что при таких температурах в отсутствие инициаторов процесс полимеризации практически не идет. Заметим к тому же, что выход полимера не менялся и при охлаждении исходного мономера до температуры жидкого азота, так что дело здесь именно в импульсном давлении. Таким образом, основную роль в процессе полимеризации играет давление. Из кривых фронта ударной волны можно считать, что эта чрезвычайно быстрая реакция полимеризации происходит при достижении во фронте ударной волны такого давления, когда плотность мономера достигает плотности, близкой к плотности полимера в обычных условиях. Это естественно, поскольку при такой плотности расстояние между атомами углерода в мономере  $C=C=C$  делается практически одинаковым с расстоянием между двумя атомами  $C$  в полимере  $C-C-C-C$ . Но в таком случае перемещение электронов из групп  $C=C=C$  в мономере в группы в  $C-C-C-C$  в полимере, по-видимому, уже не будет требовать никакой энергии активации при наличии инициирования, которое обеспечивается вызываемым ударной волной сильным явлением трения в образце.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, А. Ф. Вальтер, Ж. прикл. физики, **2**, 143 (1925).
2. N. Semenov, A. Walther, L. Inge. Ztschr. Phys., **32**, 273 (1925).
2. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, часть физ., **60**, 241 (1928).
4. N. Semenov, Ztschr. Phys., **48**, 571 (1928).
5. A. V. Zagulin, Ztschr. phys. Chem., **B-1**, 275 (1928).
6. F. O. Rice, P. E. M. Allen, J. Am. Chem. Soc., **57**, 310, 2212 (1935).
7. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **13**, 738 (1939); Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. АН СССР, М., 1948 г.
8. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, **23**, 251 (1940); **24**, 433 (1940).
9. О. М. Тодес, ЖФХ, **4**, 78 (1933); Acta physico-chimica URSS, **5**, 785 (1936).
10. О. М. Тодес, Б. М. Мелентьев, ЖФХ, **13**, 868, 1594 (1939); Acta physico-chimica URSS, **11**, 153 (1939).
11. Ю. Б. Харитон, З. Ф. Вальта, ЖРФХО, ч. физ., **58**, 775 (1926); Ztschr. Phys., **39**, 547 (1926).
12. M. Bodenstein, Ztschr. Phys., **41**, 548 (1927).
13. N. Semenov, Там же, **46**, 109 (1927); **48**, 571 (1928).
14. N. Semenov, Ztschr. phys. Chem., **B-2**, 161 (1929); **B-1**, 192 (1928).
15. Н. Н. Семенов, ЖРФХО, ч. физ., **60**, 271 (1928).
16. N. Semenov, Chem. Rev., **6**, 347 (1929).
17. A. Trifonov, Ztschr. phys. Chem., **B-3**, 195 (1929).
18. A. I. Leipunsky, E. Schtrauf, Ztschr. Phys., **58**, 104 (1929).
19. N. N. Semenov, Yu. N. Rjabinin, Ztschr. phys. Chem., **B-1**, 192 (1928).
20. I. D. Kopp, A. A. Kovalsky, A. V. Zagulin, N. N. Semenov, Ztschr. phys. Chem., **B-6**, 307 (1930), ЖФХ, **1**, 263 (1939).
21. H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **A118**, 170 (1928); **A122**, 610 (1929).
22. B. Lewis, G. von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, Cambridge, 1938.
23. R. H. Dalton, C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., **A125**, 294 (1929).
24. P. S. Shantarovich, Acta physico-chimica URSS, **2**, 633 (1935).
25. P. S. Shantarovich, Там же, **6**, 65 (1937).
26. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, М.—Л., 1934.
27. N. N. Semenov, Acta physico-chimica URSS, **18**, 1 (1943).
28. Н. Н. Семенов, ЖФХ, **17**, 187 (1943).
29. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958 (1-е изд. 1954).
30. A. A. Kovalsky, Phys. Ztschr. Sow., **4**, 723 (1933).
31. N. N. Semenov, Acta physico-chimica URSS, **20**, 291 (1945).
32. Н. Н. Семенов, ДАН, **43**, 360 (1944); **44**, 68, 265 (1944).
33. Л. В. Кармилова, А. Б. Налбандян, Н. Н. Семенов, ЖФХ, **32**, 1193 (1958).
34. Е. И. Кондратьева, В. Н. Кондратьев, ЖФХ, **20**, 1239 (1946).
35. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, **1**, 333 (1960).
36. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян, ДАН, **154**, 883 (1964).
37. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, ДАН, **154**, 1142 (1964).
38. P. Harteck, U. Korsch, Ztschr. phys. Chem., **B-12**, 327 (1931).
39. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН, **132**, 864 (1960).
40. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, **2**, 340 (1961).
41. L. I. Avramenko, Acta physico-chimica URSS, **17**, 197 (1942).
42. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, изд. АН СССР, М., 1944.
43. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, В. Н. Панфилов, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, **2**, 295 (1961).
44. В. В. Азатян, Л. А. Акопян, А. Б. Налбандян, Б. В. Ожерельев, ДАН, **41**, 129 (1961).
45. В. В. Азатян, Ю. М. Гершензон, Цуй Мэн-юань, А. Б. Налбандян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, **16**, 201 (1963).
46. В. В. Азатян, А. Б. Налбандян, К. Т. Оганесян, ДАН, **157**, 931 (1964).
47. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, ДАН, **160**, 162 (1965).
48. В. Н. Кондратьев, М. С. Зискин, ЖФХ, **9**, 542 (1937).
49. V. N. Kondratiev, L. I. Avramenko, Acta physico-chimica URSS, **7**, 567 (1937).
50. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил, ОНТИ, М.—Л., 1939.

51. Ю. М. Гершензон, О. Г. Глебова, В. В. Азатян, В. П. Балахнин, А. Б. Налбандян, ДАН, **168**, 851 (1966).
52. В. В. Азатян, В. И. Веденеев, Ю. М. Гершензон, О. Н. Глебова, А. Б. Налбандян, ДАН, **168**, 1089 (1966).
53. В. П. Балахнин, Ю. М. Гершензон, В. Н. Кондратьев, А. Б. Налбандян, ДАН, **170**, № 5 (1966).
54. Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **6**, 3 (1965).
55. Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Там же, **5**, 1121 (1964).
56. Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, Там же (в печати).
57. Г. А. Капралова, Л. Ю. Русин, А. М. Чайкин, А. Е. Шилов, ДАН, **150**, 1282 (1963).
58. Г. А. Капралова, Е. М. Трифонова, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, **6**, 977 (1965).
59. H. Eyring, L. Kassel, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2796 (1933).
60. A. V. Grosse, A. D. Kirschenbaum, Там же, **77**, 5012 (1955).
61. А. Я. Апин, ЖФХ, **14**, 494 (1940).
62. В. Я. Штерн, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», 1966, стр. 286.
63. Н. Н. Семенов, Н. С. Ениколопан, В. И. Гольданский, Rev. de chimie, **7**, 501 (1962).
64. M. Magat, Polymer (London), **3**, 449 (1962).
65. А. Шапиро, Химия и технол. полимеров, **4**, 52 (1964).
66. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопан, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, ДАН, **147**, 395 (1962).
67. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. Б. Рапопорт, ДАН, **161**, 1368 (1965).
68. R. Vensasson, A. Dworkin, C. r., **256**, 4903 (1963).
69. Д. А. Крицкая, И. К. Ларин, А. Н. Пономарев, В. Л. Тальрозе, Высокомол. соед., **6**, 1944 (1964).
70. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, ДАН, **134**, 134 (1960).
71. И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, **162**, 136 (1965).
72. В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, **86**, 909 (1952).
73. D. O. Schissler, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **23**, 1353 (1955).
74. F. H. Field, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1523 (1961).
75. P. Kebarle, A. M. Hogg, Advances in Mass Spectrometry, London, **3**, 1965.
76. И. М. Баркалов, Ал. Ал. Берлин, Р. А. Гареева, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопов, Высокомол. соед., **8**, 1140 (1966).
77. М. А. Брук, В. Ф. Громов, И. В. Черняк, П. М. Холмиковский, А. Д. Абкин, Там же, **8**, 961 (1966).
78. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. Н. Зубов, И. М. Паписов, Там же, **3**, 426 (1961).
79. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, Там же, **7**, 180 (1965).
80. Г. А. Ададунов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. Н. Дремин, Т. Н. Игнатович, А. Н. Михайлов, В. Л. Тальрозе, П. А. Ямпольский, ДАН, **165**, 851 (1965).

Институт химической физики  
АН СССР, Москва