

УДК 541.515

## ЦЕПНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПРИ РАССТЕКЛОВЫВАНИИ МАТРИЦЫ

*И. М. Баркалов*

Обобщены результаты исследований механизма цепных реакций, протекающих при расстекловывании стеклообразных матриц. Рассмотрены особенности кинетики и механизма протекающих при расстекловывании цепных реакций: хлорирования углеводородов, полимеризации, сополимеризации и прививочной полимеризации. Рассмотрены также возможные прикладные аспекты проведения цепных реакций при расстекловывании матрицы.

Библиография — 64 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	362
II. Гибель радикалов . . . . .	364
III. Полимеризация . . . . .	365
IV. Прививочная полимеризация . . . . .	372
V. Сополимеризация . . . . .	374
VI. Хлорирование углеводородов . . . . .	378
VII. Прикладные аспекты . . . . .	381

### I. ВВЕДЕНИЕ

С понижением температуры структура ближнего порядка в низкомолекулярной жидкости или в полимере непрерывно изменяется со скоростью, зависящей от времени релаксации системы. Скорость такой перегруппировки уменьшается с понижением температуры, и при некоторой температуре, называемой температурой стеклования ( $T_g$ ), структура жидкости или полимера фиксируется и вещество переходит в стеклообразное состояние.

Следует выделить два главных фактора, которые определяют вероятность перехода жидкости в стекло, а не в кристалл: достаточная скорость охлаждения расплава и высокая вязкость в интервале температур кристаллизации. Высокая вязкость расплава замедляет перемещение структурных единиц, и время релаксации становится большим. Поэтому при достаточно больших скоростях охлаждения «замораживается» равновесная структура жидкости, соответствующая температурам  $T \geq T_g$ . Если же скорость охлаждения уменьшить, то эту же жидкость можно закристаллизовать. С другой стороны, типично кристаллизующиеся вещества в принципе могут быть получены в стеклообразном состоянии при весьма высоких скоростях охлаждения.

Способность органических низко- и высокомолекулярных соединений, реакциям которых и посвящен настоящий обзор, к переходу в стеклообразное состояние связана, как правило, с более или менее сильным межмолекулярным взаимодействием в жидкости. Легко образуют стеклообразное состояние спирты (особенно двух- и трехатомные), амины, разветвленные парафины, высокомолекулярные соединения.

Стеклообразное состояние термодинамически нестабильно, но практически весьма устойчиво из-за кинетических затруднений в перемещении структурных единиц. При медленном разогреве стеклообразного вещества

ва в области расстекловывания происходит переход в термодинамически нестабильную при данной температуре, переохлажденную жидкость. Этот переход сопровождается довольно резким возрастанием теплоемкости. Вязкость же системы при этом резко падает. Для стеклообразного вещества при  $T \leq T_g$  вязкость превышает  $10^{14}$  пз, переход же в переохлажденную жидкость приводит к падению вязкости до  $10^7$  пз у кремнезема и до  $10^2$  пз у спирта. Естественно, что резкое изменение молекулярной подвижности в среде в узком температурном интервале должно привести к весьма специфическим особенностям механизма цепной реакции, протекающей в этих условиях.

Среди цепных реакций, развивающихся на фоне такой перестройки матрицы, наибольший интерес исследователей вызвала полимеризация. Еще в 1962 г.<sup>1</sup> было показано, что винилацетат может быть получен как в стеклообразном, так и в кристаллическом состояниях. Скорости же полимеризации в идентичных условиях для стеклообразного винилацетата оказались на порядок выше, чем для кристаллического. Высокие скорости полимеризации виниловых мономеров были отмечены для пострадиационной полимеризации их стеклообразных растворов в парафиновом масле и в других, способных к образованию стекла, растворителях. Итоги этой серии исследований изложены в обзорах<sup>2,3</sup>. Для большого числа стеклообразных растворов различных виниловых мономеров были продемонстрированы весьма высокие скорости полимеризации при расстекловывании матрицы. Шапиро<sup>2</sup> предполагал, что столь высокие скорости реакции полимеризации при сравнительно низких температурах ( $T_g \sim -100 \div -150^\circ\text{C}$ ) связаны с тем, что в стеклообразной матрице мономер находится в виде жидких микрокапель, не способных к образованию кристаллов. Поэтому несмотря на столь низкие температуры, полимеризация протекает в жидком мономере. Однако, если бы это предположение было справедливо, то температурная зависимость скорости процесса полимеризации при переходе через область стеклования матрицы не претерпевала бы каких-либо резких изменений. Между тем в более поздних работах Шапиро<sup>3</sup> показано, что во всех исследованных случаях имеется резкий максимум скорости в области расстекловывания матрицы.

Вообще существенным недостатком всех ранних работ явилось использование традиционного гравиметрического способа определения выхода полимера и соответственно скорости полимеризации. Использование этого метода привело к тому, что о выходе полимера, например, при температурах в области расстекловывания, судили по измерениям, проведенным при комнатной температуре после разрушения матрицы. Для количественных же кинетических исследований, необходимых для понимания механизма цепных реакций при расстекловывании, требовалось прежде всего создание методик, позволяющих следить за процессом непосредственно в момент его протекания, а не после его завершения и разрушения окружающей матрицы. В первую очередь нужны были непосредственные измерения скоростей реакции, констант элементарных актов и их температурных зависимостей. Необходим был также в каждом конкретном случае фазовый анализ двухкомпонентной системы «мономер — стеклюющаяся матрица», определение пределов взаимной растворимости при температурах стеклования системы и, наконец, самой температурной области стеклования.

Дальнейшие успехи в области исследования механизма цепных реакций при расстекловывании связаны в основном с использованием калориметрической техники, с успехом решившей перечисленные выше методические задачи. Весьма плодотворным оказалось и использование ме-

тода ЭПР, который позволил как качественно, так и количественно проследить за превращением активных центров в радикальных процессах непосредственно в момент их протекания. Последние достижения в области исследования особенностей цепных реакций при расстекловывании, связанные в основном с применением калориметрии и ЭПР, и будут рассмотрены в настоящем обзоре.

## II. ГИБЕЛЬ РАДИКАЛОВ

При низкотемпературном радиолизе ( $T < T_g$ ) стеклообразных веществ в них накапливаются стабилизированные активные центры. Трансляционные перемещения (приводящие, например, в случае радикалов к их встрече и рекомбинации) как в кристаллическом, так и в стеклообразном твердом теле сильно затруднены. Это обстоятельство и обуславливает сравнительно высокие предельные концентрации радикалов, которые удается достичь при низкотемпературном радиолизе. Переход же матрицы в жидкое состояние при плавлении кристаллов или в переохлажденную жидкость при расстекловывании приводит к резкому понижению вязкости системы, возрастанию скорости трансляционных перемещений и, как следствие этого, рекомбинации накопленных радикалов.

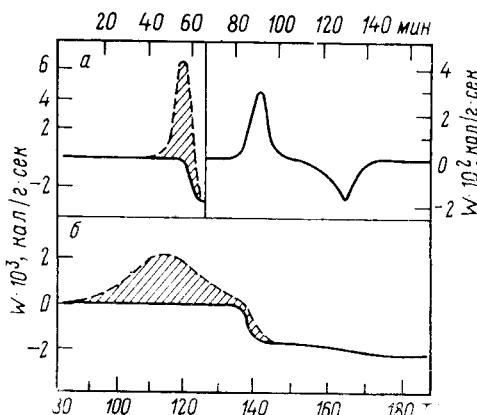


Рис. 1. Калориметрические кривые размораживания до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) облучения дозой 100  $M\text{rad}$  при 77 К 2%-ного (а) и 10%-ного (б) раствора  $\text{CoCl}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Заштрихованные области — тепловыделение, связанное с рекомбинацией радикалов

Рассмотрим этот процесс подробнее на примере гибели стабилизованных радикалов в радиолизованном метаноле<sup>4</sup>. Чистый метанол при замораживании кристаллизуется и стеклообразного состояния не образует. Однако добавление небольших количеств таких растворяющихся в метаноле солей, как  $\text{CoCl}_2$ , приводит к тому, что эти растворы при достаточно быстром охлаждении переходят в стеклообразное состояние. Использование дифференциальной сканирующей калориметрии<sup>5</sup> позволяет проследить за фазовыми превращениями в данной системе. При размораживании в калориметре раствора  $\text{CoCl}_2$  в метаноле в области расстекловывания системы (110—115 К) наблюдается резкое изменение теплоемкости системы — «ступенька» (рис. 1, кривая а). Раствор при этом переходит из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние. При дальнейшем повышении температуры термодинамически нестабильная переохлажденная жидкость закристаллизовывается. Кристаллизация сопровождается тепловыделением (экзотермический пик на кривой а, рис. 1). Дальнейший разогрев приводит к плавлению метанола (эндотермический пик). С увеличением концентрации  $\text{CoCl}_2$  в метаноле вязкость раствора, по-видимому, возрастает и кристаллизация переохлажденной жидкости происходит при более высоких температурах (рис. 1, б).

лажденной жидкости все более затрудняется. Так, если при 2%-ной концентрации  $\text{CoCl}_2$  кристаллизуется примерно половина метанола, то в 10%-ном растворе уже не отмечается сколько-нибудь заметной кристаллизации, а, следовательно, и плавления (рис. 1, кривая б).

Радиолиз такого стеклообразного раствора  $\text{CoCl}_2$  в метаноле при 77 К приводит к накоплению стабилизированных радикалов. Как показывает измерение концентрации радикалов методом ЭПР, стабилизированные радикалы эффективно рекомбинируют при переходе матрицы из стеклообразного в жидкое состояние. Этот процесс рекомбинации удается проследить и калориметрическим методом по тепловыделению, его сопровождающему. Действительно, тепловыделение в облученных образцах наблюдается как раз в температурной области расстекловывания (см. рис. 1, заштрихованный экзотермический пик), и количество выделившегося тепла увеличивается с ростом дозы вплоть до установления предельной концентрации радикалов. Наблюдавшееся тепловыделение связано именно с рекомбинацией радикалов. При дозе  $\sim 100 \text{ Mrad}$ , когда достигается предельная концентрация радикалов, вкладом в тепловыделение от рекомбинации зарядов можно пренебречь, поскольку их концентрация мала по сравнению с концентрацией радикалов<sup>6</sup>.

Радикалы  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , стабилизирующиеся и накапливающиеся при низкотемпературном радиолизе, рекомбинируют с образованием этиленгликоля. При рекомбинации выделяется  $70 \pm 8 \text{ ккал/моль}$ . По измеренному тепловыделению можно рассчитать концентрацию стабилизированных радикалов  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . Оказалось, что метод ЭПР и калориметрия дают практически совпадающие результаты.

Таким образом, при резком изменении трансляционной подвижности молекул, которое имеет место при переходе из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость, относительно малые по размерам радикалы эффективно рекомбинируют. Это происходит в системах, где имеется практически лишь один возможный канал взаимодействия — рекомбинация радикалов. В системах, в которых высвобождающиеся при расстекловывании радикалы способны инициировать цепную реакцию, наблюдается, как будет показано ниже, иная картина.

### III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Как уже отмечалось во введении, на большом числе примеров показано, что полимеризация виниловых мономеров резко ускоряется при расстекловывании матрицы. Для выяснения причин такого ускорения полимеризационного процесса с успехом применена калориметрическая методика, позволяющая измерять скорость полимеризации непосредственно в момент ее протекания. В<sup>7</sup> с помощью калориметрической методики показано, что полимеризация стеклообразных винилацетата и диметакрилата бутандиола при низкотемпературном радиолизе ( $T < T_g$ ) не протекает, а происходит лишь при размораживании облученного образца в области его расстекловывания. Также с помощью калориметрической методики в<sup>8</sup> установлено, что полимеризация мономеров в стеклющейся полимерной матрице протекает интенсивно сразу же после расстекловывания системы.

Бутилметакрилат образует с безводным хлористым цинком комплекс, который при замораживании переходит в стеклообразное состояние. Применение калориметрической методики в сочетании с ЭПР для исследования постполимеризации при расстекловывании этого комплекса позволило продемонстрировать безобрывый рост радикальных цепей после расстекловывания<sup>9</sup>. Резкое торможение обрыва полимерных цепей в переохлажденной жидкости вблизи области расстекловывания уже

само по себе качественно объясняло высокие скорости процесса полимеризации в этих условиях. Однако открытым оставался вопрос о скорости роста цепи в этих условиях. Для понимания механизма полимеризационного процесса при расстекловывании требовалось сравнение величин констант скорости роста в переохлажденной жидкости, в собственной кристаллической решетке мономера и в термодинамически стабильной жидкости.

Для решения этих задач в<sup>10</sup> исследовали систему: раствор акриловой кислоты в этаноле. Из рис. 2 видно, что при размораживании быстро замороженных ( $\sim 100$  град/мин) растворов акриловой кислоты в этаноле калориметр фиксирует характерное изменение теплосъемки — «ступеньку», связанное с переходом системы из стеклообразного состояния

в переохлажденную жидкость. При дальнейшем повышении температуры для чистого этанола и растворов малой концентрации ( $\leq 10$  масс.%) акриловой кислоты переохлажденная жидкость закристаллизовывается, и на калориметрической кривой наблюдается соответствующее тепловыделение (рис. 2, а и б). При более высоких температурах закристаллизованная система плавится (эндотермический пик). По мере увеличения концентрации акриловой кислоты кристаллизация переохлажденного раствора после его расстекловывания становится все более затрудненной, и при 17 масс.% акриловой кислоты в спирте раствор вообще не кристаллизуется (рис. 2, в). Все дальнейшие исследования были выполнены в<sup>10</sup> именно для этой наиболее простой системы — некристаллизующегося 17%-ного стеклообразного раствора акриловой кислоты в спирте. Прямые калориметрические измерения в поле  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  показали, что полимеризация в стеклообразном растворе акриловой кислоты в спирте при  $T < T_g$  практически не протекает. На калориметрической кривой, полученной при размораживании облученного

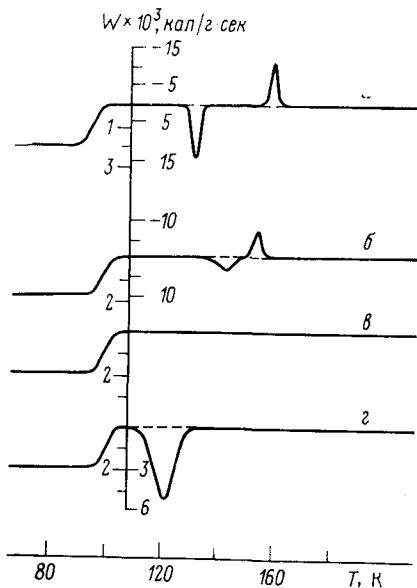


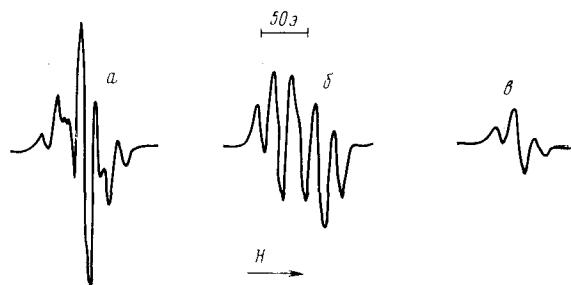
Рис. 2. Калориметрические кривые размораживания: чистого этанола (а), 10%-ного (б) и 17%-ного (в); растворов акриловой кислоты в этаноле; 17%-ного раствора акриловой кислоты в этаноле, облученного  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 К дозой 2 Мрад (г)

$\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 К стеклообразного раствора, сразу после ступени расстекловывания (т. е. после перехода в переохлажденное жидкое состояние) наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с полимеризацией акриловой кислоты (рис. 2, г). Общий выход полимера при этом достигает 80%.

При  $\approx 108$  К по спектрам ЭПР регистрируется переход мономерных радикалов и радикалов спиртовой матрицы  $R_m$  образовавшихся при радиолизе, в радикалы растущей полимерной цепи  $R-C_\beta H_2-C_\alpha H-COOH$  ( $R_p$ ) (рис. 3)<sup>10</sup>. В переохлажденной жидкости этот радикал принимает неравновесную конформацию с углом  $\varphi \approx 75^\circ$  между осью орбитали неспаренного электрона и проекцией  $R-C_\beta$ -связи на плоскость, перпендикулярную  $C_\beta-C_\alpha$ -связи; спектр ЭПР при этом состоит из дублета триплетов (рис. 3, б). При повышении температуры до 120 К начинается ги-

бель  $R_p$ , поскольку растущие макрорадикалы уже приобретают достаточную трансляционную подвижность. При этом они, по-видимому, «сворачиваются», окружают себя полимерными звеньями, принимают обычную для полимерной матрицы конформацию с  $\phi = 15^\circ$  и дают триплетный спектр ЭПР (рис. 3, в) <sup>11</sup>. Подробнее конформационные превращения концевого растущего радикала в таких системах рассмотрены в <sup>12</sup>.

Рис. 3. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного при 77 К дозой 2 Мрад 17%-ного раствора акриловой кислоты в этаноле: а — при 77 К ( $R_m$ ), б — образец разогрет до 110 К ( $R_p$ ), в — при 121 К



Наряду с зарождением цепи происходит рекомбинация части мономерных радикалов, и лишь приблизительно половина их превращается в растущие полимерные радикалы. При дальнейшем разогреве, в температурной области, где интенсивно протекает полимеризация акриловой кислоты, концентрация растущих полимерных радикалов остается неизменной. Таким образом, в сравнительно узком температурном интервале в области расстекловывания матрицы полимеризационный процесс протекает практически без обрыва цепи. Этот весьма важный вывод был убедительно экспериментально подтвержден для целого ряда систем <sup>9, 10, 13, 14</sup>.

Такие скорости полимеризации, какие наблюдаются в переохлажденном спиртовом растворе акриловой кислоты, в твердой акриловый кислоте достигаются лишь при температурах на 70—80° выше <sup>15</sup>, причем обрывы макрорадикалов в том и другом случаях отсутствует. Это сопоставление наглядно демонстрирует решающую роль межмолекулярных взаимодействий в матрице. По начальному участку кривых гибели мономерных радикалов была оценена их трансляционная подвижность, близкая к подвижности мономерных молекул <sup>15</sup>. Она оказалась равной  $v_t \approx 2 \cdot 10^{-2}$  сек<sup>-1</sup>, частота же присоединения мономерных молекул к активному центру составляет  $v_p \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup>. Частоты реориентационной подвижности в этой системе  $v_r \approx 10^8$  сек<sup>-1</sup>. Таким образом,  $v_r \gg v_t > v_p$ , т. е. рассмотренные виды молекулярной подвижности не лимитируют акта роста полимерной цепи.

Однако аррениусовские параметры константы скорости роста имеют сильно завышенные значения <sup>10</sup>. Для процесса постполимеризации акриловой кислоты при расстекловывании спиртовой матрицы в <sup>16</sup> была оценена величина константы скорости роста цепи для температурного интервала 110—120 К:

$$k_p \approx 5 \cdot 10^{-3} \exp(-10700/RT), \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$$

Завышенные значения аррениусовских параметров и их изменение с ростом дозы предварительного облучения <sup>10</sup> свидетельствуют о кооперативном характере процесса, проявляющемся в компенсационном эффекте <sup>17</sup>. Следовательно, акт присоединения мономера продолжает лимитироваться каким-то третьим типом молекулярных движений.

После сближения мономерной молекулы с активным центром в результате трансляционных и реориентационных перемещений лимитирующей стадией, видимо, является процесс стерической деформации молекул в акте присоединения<sup>10, 12</sup>, при этом преодолеваются в основном барьера межмолекулярных взаимодействий.

Мономерные радикалы, образовавшиеся при низкотемпературном радиолизе стекол, при переходе матрицы в переохлажденное жидкое состояние должны погибнуть, если они не достигнут в процессе роста некоторой критической длины, при превышении которой становится невозможной бимолекулярная рекомбинация. Естественно, что скорость разогрева системы после ее радиолиза будет существенным образом сказываться на механизме процесса: в зависимости от скорости разогрева мономерные радикалы будут либо успевать, либо не успевать застабилизироваться в растущие полимерные радикалы<sup>13</sup>. Действительно, постоянный разогрев системы предотвращает «застывание» полимерных цепей, а достаточно малая скорость разогрева обеспечивает стабилизацию растущих макрорадикалов<sup>14</sup>.

При сравнительно быстром ( $\sim 2$  град/мин) разогреве радиолизованного стеклообразного бутилметакрилата полимер практически не образуется, в то время как при медленном разогреве ( $\simeq 0,05$  град/мин) наблюдается практически полная конверсия<sup>13</sup>. Постполимеризация чистого бутилметакрилата при его расстекловывании есть радикальный процесс, протекающий при отсутствии гибели радикалов и передачи цепи, т. е. по механизму «живых цепей»<sup>13</sup>.

Особенностью полимеризации аллиламина при расстекловывании матрицы является подавление типичного для полимеризации этого мономера в жидкости «аллильного обрыва», что привело к получению в таких системах достаточно высокомолекулярного продукта<sup>18</sup>.

Характер цепного процесса, протекающего при расстекловывании матрицы, существенно зависит от жесткости матрицы, ширины температурного интервала расстекловывания и величины перепадов вязкости среды в стеклообразном и переохлажденном жидким состояниях. Так, в<sup>19</sup> показано, что радиационная полимеризация винилхлорида протекает только в матрице длинноцепочечных парафинов, в стеклах же из низкомолекулярных парафинов полимер не образуется. Как полагают авторы<sup>20</sup>, на развитие полимеризации в стекле определяющее влияние оказывает надмолекулярная структура стекла; в стеклах из длинноцепочечных молекул надмолекулярными образованиями являются «пачки», в которых могут возникать особо благоприятные условия для роста полимерных цепей.

Полимеризацию винилхлорида, застеклованного в вазелиновом масле, исследовали по изменению потерь энергии ультразвукового излучателя в ходе радиолиза системы при 77 К<sup>20</sup>. Было отмечено изменение волнового сопротивления в ходе радиолиза, которое авторы связали с образованием полимера в стеклообразной матрице при 77 К ( $T_g$  для данной системы  $\simeq 183$  К). К сожалению, использованная в<sup>20</sup> методика не позволила оценить количество полимера, образующегося при столь низких температурах. Тем не менее основное количество полимера в этих системах образуется все же при расстекловывании матрицы<sup>2</sup>. Рост полимерных цепей в стеклообразной матрице при температурах, много меньших  $T_g$ , как считают авторы<sup>20</sup>, протекает в области протяженных дефектов стекла, на границе между упорядоченными элементами типа пачек и неупорядоченной средой.

Для исследования особенностей реакций роста и обрыва цепей при полимеризации винилхлорида, застеклованного в парафиновом масле,

в<sup>21</sup> применялась ИК-спектроскопия. Было установлено, что в изотермических условиях полимеризация в исследуемой системе замедляется, дальнейший же подъем температуры приводит к ее ускорению. Это явление весьма сходно с явлением «застывания» и «оживания» полимерных цепей, впервые установленным в<sup>22</sup> для твердофазной полимеризации.

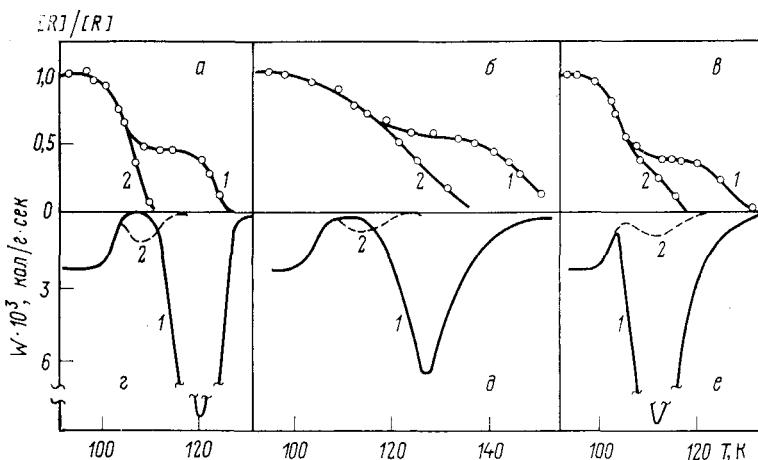


Рис. 4. Зависимость от температуры стационарной концентрации радикалов  $[R_{ct}]$  (а—в) и скорости полимеризации (г—е) (калориметрические кривые размораживания) в  $\gamma$ -облученных растворах (17 mass.-%): 1а, 1г — акриловая кислота; 1б, 1д — акриламид; 1в, 1е — метилакрилат; 2а, 2г — метакриловая кислота; 2б, 2д — метакриламид; 2в, 2е — метилметакрилат

Установлено, что при постполимеризации в переохлажденном спиртовом растворе реакционные способности акриловых и метакриловых производных резко различаются<sup>23</sup>. В то время как при размораживании застеклованных спиртовых растворов акриловой кислоты, акриламида, метилакрилата выход полимера составляет 80%, для их метакриловых аналогов — метакриловой кислоты, метакриламида, метилметакрилата — выход полимера в идентичных условиях не превышает 3—5% (рис. 4, г—е, ср. кривые 1 и 2)<sup>23</sup>.

При разогреве облученных при 77 К растворов выше  $T_g$  наряду с инициированием и продолжением цепи происходит и частичная рекомбинация радикалов. По спектрам ЭПР может быть зарегистрирован первый акт присоединения мономера, приводящий к образованию олигомерного радикала. Для акриловых и метакриловых производных относительные концентрации олигомерных радикалов оказались близки (рис. 4, а—в). Следовательно, резкое различие в скоростях полимеризации акриловых и метакриловых производных не связано с различием в эффективности инициирования. По мере увеличения длины растущей полимерной цепи ее трансляционная подвижность падает, а, следовательно, уменьшается и вероятность гибели цепи путем рекомбинации. В случае акриловых производных концентрация растущих полимерных радикалов в некоторой температурной области остается постоянной (рис. 4, а—в), и рост полимерной цепи происходит практически без обрыва (рис. 4, г—е). Для метакриловых же производных наблюдается совершенно иная картина. Олигомерные радикалы  $R_{ol}$  имеют достаточную трансляционную подвижность, не стабилизируются и быстро рекомбинируют (рис. 4, а—в, кривые 2).

Для выяснения причин столь резкого различия были проанализированы спектры ЭПР, и по сверхтонкому расщеплению на  $\beta$ -протонах определена конформация концевых макрорадикалов акриловых и метакриловых производных<sup>23</sup>. Концевые макрорадикалы акриловых мономеров вследствие взаимодействия со спиртовой матрицей находятся в специфической конформации (рис. 5, а, спектр 2), отличной от конформации, характерной для полимеризации мономеров в кристаллическом состоянии<sup>10</sup>. Метакриловые мономеры такой специфической конформации не образуют, и концевые макрорадикалы имеют такую же конформацию,

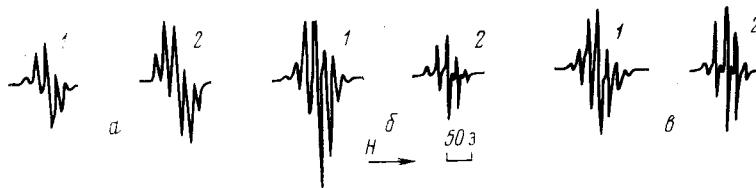


Рис. 5. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных при 77 К дозой 2 Mrad 17%-ных растворов: а — акриловой кислоты в этаноле при 77 (1) и 120 К (2); б — метакриловой кислоты в этаноле при 77 (1) и 112 К (2); в — спектр поликристаллического образца метакриловой кислоты при 77 К (1) и растущего радикала при 300 К (2)

как и при полимеризации их в кристаллической решетке мономера. Спектры ЭПР растущих макрорадикалов при полимеризации метакриловой кислоты в переохлажденной спиртовой (рис. 5, б) и собственной кристаллической (рис. 5, в) матрицах практически идентичны. Отсюда следует, что наличие  $\text{CH}_2$ -группы вблизи реакционного центра препятствует взаимодействию растущего макрорадикала со спиртовой матрицей; это приводит к росту вероятности обрыва цепи и к снижению выхода полимера. Для акриловых же мономеров растущий макрорадикал ассоциирует вокруг себя молекулы спирта, что приводит к возникновению специфической конформации, и образующаяся «шуба» препятствует их гибели. Это, по-видимому, является главной причиной столь резкого различия полимеризационных способностей акриловых и метакриловых мономеров<sup>24</sup>. Различие же в константах роста невелико и не позволяет объяснить столь большую разницу. Так, в жидкой среде для метилакрилата  $k_p = 1,45 \cdot 10^6 \exp(-4700/RT)$  и для метилметакрилата  $k_p = 5,35 \cdot 10^5 \exp(-4700/RT)$ , л/моль·сек<sup>25</sup>.

Итак, в отличие от обычной жидкофазной полимеризации, для полимеризации при расстекловывании наблюдается резкое различие в полимеризационной способности акриловых и метакриловых мономеров, что связано с более сильным взаимодействием растущих акриловых макрорадикалов со средой.

Таким образом, при размораживании облученных стеклообразных мономеров или их растворов наблюдается следующая картина: вблизи области расстекловывания матрица размягчается настолько, что становится возможным переход мономерных радикалов в олигомерные радикалы растущей цепи. Однако характерные времена элементарного акта роста цепи в этой области весьма большие, и рост лимитируется подачей мономера к растущему активному центру. При повышении температуры вязкость системы с переходом в состояние переохлажденной жидкости существенно снижается, что облегчает подачу сравнительно малых молекул мономера к растущему полимерному радикалу. В то же время вязкость переохлажденной жидкости еще достаточно высока, чтобы воспрепре-

пятствовать бимолекулярной гибели макрорадикалов растущих полимерных цепей. В этой температурной области полимеризация развивается по механизму «живых цепей». При более высоких температурах матрица настолько размягчается, что становится возможной и бимолекулярная гибель растущих макрорадикалов, приводящая к прекращению полимеризации. Такие представления о механизме процесса полимеризации при переходе радиолизованных стеклообразных растворов мономеров в переохлажденное жидкое состояние оказались применимы для широкого круга систем.

Полимеризационные процессы при расстекловывании матрицы, протекающие по ионному механизму, также исследованы достаточно подробно. Известно, что при низкотемпературном радиолизе в стеклах стабилизируются не только радикалы, но и захваченные электроны. Оказалось, что имеются условия, при которых стабилизированные в стеклах активные центры ионной природы могут инициировать ионную полимеризацию. Анионную постполимеризацию акрилонитрила удалось наблюдать при размораживании его застеклованных и подвергнутых низкотемпературному радиолизу растворов в метилтетрагидрофуране<sup>26</sup>, диметилформамиде и триэтиламине<sup>3</sup>. Полимеризационный процесс в этих системах достигал максимума сразу же после перехода системы из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость.

Полимеризации перечисленных систем при температурах выше  $T_g$  не наблюдалось, однако постполимеризацию по ионному механизму удалось наблюдать. Оказалось, что добавки ацетона при размораживании стеклообразных растворов акрилонитрила полностью подавляют его анионную полимеризацию. Следует отметить, что именно при исследовании этой системы авторы<sup>26</sup> впервые отметили решающую роль скорости разогрева радиолизованного стекла, показав, что при медленном разогреве системы образуется значительно большее количество полимера.

Наиболее четко анионный механизм постполимеризации при расстекловывании был доказан при исследовании полимеризации нитроэтилена, застеклованного в метилтетрагидрофурановом стекле<sup>27</sup>. Электроны, стабилизированные при низкотемпературном радиолизе стекол, могут быть выброшены из ловушек действием видимого и УФ-света, после чего они рекомбинируют с дырками. Такой метод оптического «отбеливания» для подавления ионной полимеризации впервые был применен в<sup>28</sup> для доказательства ионного механизма полимеризации твердого акрилонитрила. Проводя оптическое отбеливание до разогрева радиолизованных при 77 К стекол нитроэтилена в метилтетрагидрофуране, авторы<sup>27</sup> показали, что постполимеризация этого мономера при расстекловывании матрицы полностью подавляется.

Катионный механизм развития полимерной цепи наблюдали при постполимеризации стирола, застеклованного в гексахлорбутадиене и метиленхлориде<sup>26</sup>. В сравнимых условиях в указанных системах полимера образуется на порядок меньше, чем при анионной полимеризации акрилонитрила при расстекловывании. Однако и в этом случае наблюдается резкий максимум скорости полимеризации в области расстекловывания системы. Качественно идентичная картина наблюдалась для полимеризации при расстекловывании целого ряда других систем<sup>29</sup>. Катионную полимеризацию при расстекловывании наблюдали также при постполимеризации изобутилена, застеклованного в поливинилхлоридной матрице<sup>26</sup>.

Таким образом, следует сделать вывод, что особенности полимеризационного процесса при расстекловывании матрицы: 1) образование до перехода системы из стеклообразного в переохлажденное жидкое состо-

яние достаточно длинных, чтобы предотвратить их гибель, растущих активных центров и 2) протекание в узком температурном интервале выше  $T_g$  реакции полимеризации без обрыва растущих активных центров — связаны в основном со спецификой физической природы перестройки матрицы при расстекловывании и качественно одинаковы как для радикального, так и для ионного механизмов развития цепи.

#### IV. ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В качестве стеклующейся матрицы могут быть использованы не только низкомолекулярные соединения, но и полимеры. Как будет видно из дальнейшего, для стеклообразных растворов мономера в полимерной

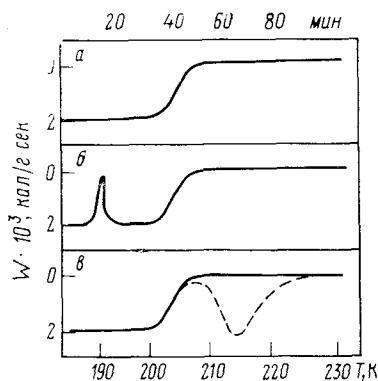


Рис. 6

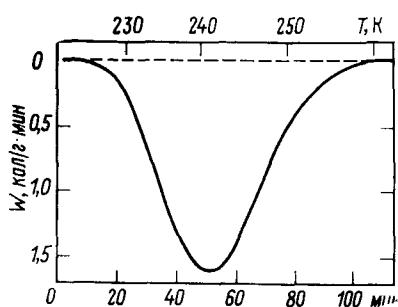


Рис. 7

Рис. 6. Калориметрические кривые размораживания: *а* — полизобутилена, *б* — 2%-ного раствора акрилонитрила в полизобутилене, *в* — облученного при 77 К дозой 5 Мрад 1%-ного раствора акрилонитрила в полизобутилене

Рис. 7. Пострадиационная прививка тетрафторэтилена при расстекловывании полизтиленовой матрицы. Доза облучения 5 Мрад при 77 К

матрице качественно наблюдается та же картина, что и при постполимеризации акриловой кислоты в спиртовой матрице. Однако, если в случае полимеризации при расстекловывании спиртовых растворов мономера для снижения вероятности обрыва растущих цепей требовалось образование макрорадикалов еще до перехода в переохлажденную жидкость, то при использовании в качестве матрицы полимеров это условие осуществляется автоматически.

При замораживании до 77 К полизобутилен переходит в стеклообразное состояние (рис. 6, *а*)<sup>8</sup>. При малых концентрациях растворенные в нем мономеры, например акрилонитрил (мономеры в полизобутилен вводились путем набухания его в парах при комнатной температуре), переходят в стеклообразное состояние без разделения фаз. На калориметрической кривой размораживания таких растворов не удается наблюдать пиков плавления индивидуального мономера, хотя чувствительности калориметра вполне достаточно. Следовательно, при таких концентрациях мономера система во всем температурном интервале представляет собой раствор. При более высоких концентрациях часть мономера при замораживании уже выделяется в отдельную фазу, и на калориметрической кривой наблюдается пик плавления мономера (рис. 6, *б*). Заметим, что калориметрический метод в данном случае явился удобным для определения предела растворимости мономера в полимере при столь низких температурах.

Так же как и для мономеров, застеклованных в спиртовой матрице, для радиолизованных стеклообразных растворов мономера в полимере при их расстекловывании наблюдается интенсивная полимеризация (рис. 6, в). Легко показать, что при низкотемпературном радиолизе таких стеклообразных растворов (концентрация мономера 1—2%) образуются и стабилизируются в основном макрорадикалы полимерной матрицы. Именно они при расстекловывании приобретают достаточную подвижность для инициирования полимеризации введенного мономера. Таким образом, в данных условиях происходит инициирование полимеризации макрорадикалами полимерной матрицы, т. е. протекает прививочная полимеризация. Причем поскольку мономер был первоначально растворен в полимерной матрице, образуются объемнопривитые полимеры.

В отличие от обычных методов радиационной прививочной полимеризации — совместного радиолиза полимера и мономера (как правило, при температурах выше  $T_g$  полимера) и постполимеризации мономеров на радиолизованной полимерной матрице (в вакууме или в присутствии кислорода)<sup>30, 31</sup>, прививочная полимеризация при расстекловывании позволяет наиболее эффективно использовать образующиеся при радиолизе макрорадикалы для инициирования привитых цепей. Указанное обстоятельство связано с тем, что именно вблизи  $T_g$  полимерной матрицы реализуются условия, при которых гибель образовавшихся макрорадикалов еще затруднена, а подача малых по размеру молекул мономера к растущему активному центру происходит легко. Этим и объясняются высокие скорости прививочной полимеризации, наблюдаемые в данных условиях.

Интенсивная прививочная полимеризация при расстекловывании растворов мономеров в полизобутилене обнаружена для целого ряда виниловых мономеров: стирола, метилакрилата, метилметакрилата и др.<sup>8</sup>. Интенсивную прививку акрилонитрила, растворенного в поливинилхлориде, наблюдали при расстекловывании полимерной матрицы<sup>32</sup>. При прививке акрилонитрила при расстекловывании полизобутилена наблюдалось также эффективное сшивание макромолекул полимерной матрицы благодаря вступлению в реакцию  $C \equiv N$ -группы<sup>8</sup>. Впоследствии прививку акрилонитрила использовали для сшивания полиэтилена, причем экспериментально было доказано сшивание макромолекул за счет раскрытия  $C \equiv N$ -групп привитых цепей<sup>33</sup>.

Радиационная прививочная полимеризация таких легко полимеризующихся мономеров как тетрафторэтилен, методом совместного облучения мономера и полимера весьма затруднена. Дело в том, что в этих условиях гомополимеризация мономера становится доминирующим процессом. Прививка на предварительно облученные полимеры также малоэффективна (например, на полиэтилен удается привить лишь 2—3% тетрафторэтилена<sup>34</sup>). Увеличить выход привитого полимера возможно лишь, используя полиэтилен с весьма развитой поверхностью и проводя реакцию при пониженных температурах<sup>35</sup>. Однако и в этих условиях скорость реакции невелика. Наиболее удовлетворительным в данном случае оказался метод пострадиационной прививки при расстекловывании<sup>36</sup>.

Для частичного растворения тетрафторэтилена в порошкообразном полиэтилене (размер зерен 10—20 мкм) и заполнения мономером микропор в полимерных зернах полимер предварительно выдерживали в жидком тетрафторэтилене под небольшим давлением. Затем систему замораживали до 77 К и проводили ее радиолиз. Из калориметрической кривой размораживания такой системы (рис. 7) видно, что тепловыде-

ление, связанное с прививочной полимеризацией тетрафторэтилена, регистрируется, начиная с  $\approx 225$  К. Наиболее эффективно прививка протекает в интервале 230—250 К, т. е. в области расстекловывания аморфных областей полиэтиленовой матрицы. При этом выход привитого полимера достигает 200—300% (в расчете на массу исходного полиэтилена). Привитой полимер растворим в кипящем ксиоле, и в его ИК-спектрах четко регистрируются полосы поглощения при  $1160$  и  $1200$   $\text{см}^{-1}$ , отсутствующие в полиэтилене и характерные для политетрафторэтилена<sup>36</sup>.

Этот метод прививки тетрафторэтилена при расстекловывании матрицы удалось распространить и на другие полимерные подложки. Выдерживание полипропилена и этиленпропиленового каучука в жидком тетрафторэтилене приводит к частичному растворению мономера в полимере. При замораживании такого раствора он переходит в стеклообразное состояние без разделения фаз. Разогрев таких образцов, подвергнутых низкотемпературному радиолизу, приводит к интенсивной прививочной полимеризации при расстекловывании матрицы<sup>37</sup>.

Таким образом, при использовании полимеров в качестве стеклообразующей матрицы наблюдается качественно та же картина, что и при использовании низкомолекулярных матриц, с тем лишь отличием, что в результате образуются привитые сополимеры. Преимуществами метода пострадиационной прививки при расстекловывании полимерной матрицы являются: 1) снижение дозы облучения, необходимой для получения определенного выхода привитого полимера, по сравнению с обычными методами, 2) получение объемнопривитых полимеров — при обычных методах прививка идет, как правило, в поверхностном слое, 3) возможность проведения прививки таких легко полимеризующихся мономеров как тетрафторэтилен.

#### V. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

При проведении реакции сополимеризации в жидкой и газовой фазах состав сополимера определяется взаимной реакционной способностью сомономеров, и однородный сополимер получается лишь на начальной стадии полимеризации. По мере расходования одного из мономеров получающийся сополимер, как правило, обогащается менее реакционноспособным мономером, и полимерные цепи имеют неоднородный состав.

Как уже отмечалось выше, особенностью переохлажденного жидкого состояния, получающегося при расстекловывании, является сравнительно высокая вязкость. Эта специфика так или иначе должна проявиться в изменении, по сравнению с обычной жидкостью, полимеризационной способности мономеров. В предыдущем разделе были приведены примеры резкого различия полимеризационной способности акриловых и метакриловых производных при расстекловывании, в то время как при полимеризации в жидком состоянии константы скорости роста для этих мономеров сравнимы по порядку величины. Отсюда, естественно, следует ожидать, что проведение сополимеризации при расстекловывании может привести к иному составу сополимера, чем при жидкофазной сополимеризации.

В<sup>38</sup> исследована сополимеризация метилметакрилата со стиролом при расстекловывании анилиновой матрицы. Раствор (30%-ный) мономеров в анилине расстеклевывается при  $\approx 170$  К. Сополимеризацию проводили, облучая систему при 178 К, т. е. уже в переохлажденном жидком состоянии. Авторы утверждают, что состав получающегося при этом сополимера идентичен получаемому при радикальной полимеризации, однако экспериментальные данные, подтверждающие это, в работе<sup>38</sup> отсутствуют. В дальнейшем указанные результаты так и не были подтверждены.

Цикл работ по исследованию механизма чередующейся сополимеризации в стеклообразующих системах выполнен в Московском государственном университете<sup>39–43</sup>. Сополимеризация при расстекловывании в таких системах, как метилметакрилат и метилакрилат в присутствии комплексообразователя  $ZnCl_2$  и др.<sup>39</sup>, бутилакрилат и 2,3-диметилбутадиен также в присутствии комплексообразователя<sup>40</sup>, малеиновый ангидрид и диметилбутадиен<sup>41</sup>, сернистый ангидрид с рядом донорных мономеров<sup>43</sup>, протекает с образованием чередующихся сополимеров. Введение комплексообразователя в эти системы приводит к резкому возрастанию констант перекрестного роста цепи. Таким образом, сополимеризация происходит по механизму поочередного присоединения мономеров к концу растущей цепи. Причина такого механизма заключается в возможности донорно-акцепторных взаимодействий радикала роста с мономером<sup>41</sup>.

Другой причиной образования чередующегося сополимера является возникновение комплекса с переносом заряда между парой мономеров. Его реакционная способность такого комплекса выше, чем каждого из мономеров, и, таким образом, чередование объясняется гомополимеризацией такого комплекса<sup>42</sup>. Комплекс с переносом заряда, например, образует сернистый ангидрид с диметилбутадиеном; при замораживании система переходит в стеклообразное состояние. При размораживании такого радиолизованного стекла в области  $T_g \approx 113$ –133 К наблюдается интенсивная сополимеризация. Образуется чередующийся сополимер состава 1 : 1, причем состав сополимера практически не зависит от состава исходной смеси. Механизм чередования состоит в присоединении комплекса мономеров к концу растущей цепи<sup>43</sup>.

Сополимеризацию при расстекловывании радиолизованных спиртовых растворов мономеров в отсутствие комплексообразования исследовали в<sup>44</sup>. Сополимеризацию изучали для двух пар сомономеров: акриловая кислота с акриламидом и акриламид с метилакрилатом. При общей концентрации сомономеров в этаноле, равной 17 *mass.-%*, раствор при охлаждении полностью переходит в стеклообразное состояние. При размораживании же он расстекловывается при  $T_g \approx 102$  К, а переохлажденная жидкость не кристаллизуется. При изменении соотношения мономеров (общая их концентрация в этаноле остается 17 *mass.-%*) в широком диапазоне вид калориметрической кривой не изменяется; следовательно, во всем температурном интервале от 77 до 300 К при изменении взаимных соотношений мономеров от 1 : 8 до 8 : 1 они остаются равномерно распределенными по всему объему образца, как и в жидким растворе.

При расстекловывании таких радиолизованных растворов наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с протеканием сополимеризации. Выход сополимера монотонно возрастает с увеличением дозы предварительного облучения и достигает ~95 %. Сополимеризацию можно было прерывать на любой требуемой глубине, для чего образец быстро (~250 град/мин) разогревали до комнатной температуры. При изменении выхода сополимера от 1 до 90 % состав образующегося сополимера практически не изменялся (рис. 8). Между тем состав сополимера в двух исследованных в<sup>44</sup> системах можно варьировать, просто изменения исходное соотношение мономеров в растворе. Это означает, что состав сополимера зависит лишь от состава исходного раствора. Для раствора акриловой кислоты и акриламида в этаноле состав получающегося сополимера полностью соответствует составу исходного раствора, в то время как состав сополимера при радиационной сополимеризации этих мономеров в жидкости при комнатной температуре определяется их взаимными реакционными способностями, и константы сополимеризации равны соответственно  $r_1 = 0,25$  и  $r_2 = 0,77$ <sup>45</sup>.

Для сополимеризации при расстекловывании спиртового раствора акриламида и метилакрилата также наблюдается независимость состава сополимера от глубины превращения. Однако в данной системе вплоть до 80%-ного содержания акриламида в исходном растворе содержание его в сополимере хотя и растет, но все время остается меньшим, чем в исходной смеси<sup>44</sup>.

В вязкой переохлажденной жидкости, образующейся при расстекловывании растворов, время взаимного контакта реагирующих частиц много-

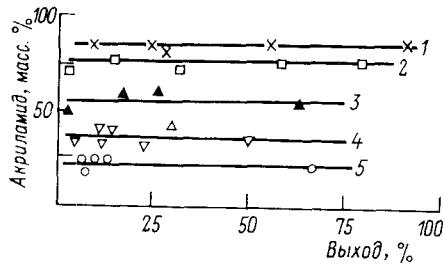


Рис. 8

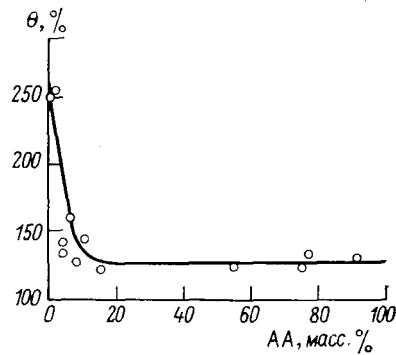


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость содержания акриламида в сополимере от глубины превращения для 17%-ного раствора в этаноле; соотношение акриламида: акриловая кислота (по массе): 1 — 9 : 1, 2 — 4 : 1, 3 — 1 : 1, 4 — 1 : 2, 5 — 1 : 5

Рис. 9. Зависимость выхода сополимера акриловой кислоты и ацетона ( $\theta$ ) от исходной концентрации акриловой кислоты (AA) в ацетоне. Выход полимера отнесен к прореагировавшей акриловой кислоте

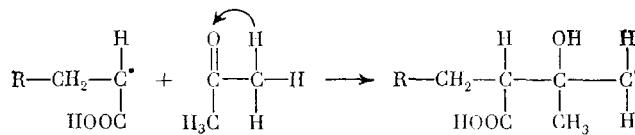
го больше, чем в газовой и жидкой фазах, а частоты присоединения мономера к активному центру растущей полимерной цепи по порядку величины сравнимы с частотами трансляционных перемещений мономеров в системе<sup>40</sup>. Таким образом, повышенная вязкость переохлажденной жидкости приводит к резкому увеличению времени взаимного контакта сомономеров. Скорость же роста полимерной цепи в этих условиях не лимитируется диффузией, поскольку частота присоединения мономера к растущему макрорадикалу не лимитируется частотой трансляционных перемещений<sup>40</sup>. Можно предполагать, что именно увеличение времени взаимного контакта растущего макрорадикала и мономера в указанных системах и приводит к тому, что присоединение мономера происходит, в отличие от наблюдавшегося в обычной жидкости, практически при каждом столкновении; это и обусловливает совпадение состава исходного раствора и сополимера.

Именно такое увеличение времени взаимного контакта реагентов в переохлажденной жидкости позволяет надеяться, что в сополимеризацию при расстекловывании удастся вовлечь соединения, которые обычно не рассматривают как мономеры. Интересным примером такой сополимеризации при расстекловывании является система ацетон — акриловая кислота<sup>46</sup>. О полимеризации ацетона по карбонильной группе впервые сообщили Каргин с сотр.<sup>47</sup>. Позднее полиацетон был получен также при твердофазной радиационной полимеризации<sup>48</sup>. Полимер этот оказался очень неустойчивым и быстро разлагался до мономера даже при комнатной температуре. Термостабильные сополимеры ацетона с акриловой кислотой были получены с использованием метода сополимеризации при

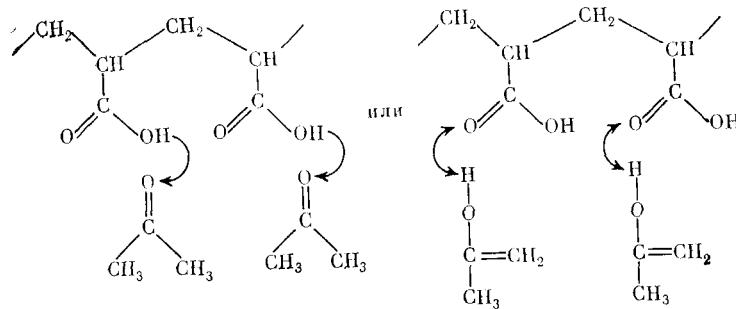
расстекловывании<sup>49</sup>. При быстром замораживании растворов акриловой кислоты в ацетоне образуются частично или полностью стеклообразные образцы. При этом количество стеклообразной фазы зависит от скорости замораживания и от концентрации мономера в растворе. Полностью застеклованный образец удается получить, замораживая 10%-ный раствор акриловой кислоты в ацетоне со скоростью 150 град/мин. На калориметрической кривой размораживания такого образца наблюдается расстекловывание при  $\sim 110$  К; далее при  $\sim 133$  К из переохлажденной жидкости выкристаллизовывается эвтектическая смесь, которая затем плавится при 165 К.

При медленном размораживании в калориметре облученного при 77 К стеклообразного раствора акриловой кислоты в ацетоне сразу же после перехода системы в переохлажденную жидкость наблюдается тепловыделение, связанное с полимеризацией. Условия выделения полимера полностью исключают возможность физического удерживания ацетона полимерной матрицей. Количество непрореагировавшей акриловой кислоты определяли титрованием, и выход полимера рассчитывали по отношению к количеству акриловой кислоты, вошедшей в полимер. На рис. 9 представлена зависимость выхода полимера от концентрации акриловой кислоты в исходном растворе. В разбавленных растворах выход полимера достигает 250%, что соответствует составу полимера: две молекулы ацетона на одно звено акриловой кислоты. При повышении концентрации акриловой кислоты выход полимера быстро падает до 130—140% и далее практически не зависит от состава исходного раствора.

Вхождение ацетона в состав полимера наблюдается и при облучении системы в жидком состоянии при 195 К<sup>50</sup>. На первой стадии полимеризации быстро достигается 100%-ная конверсия. За этой быстрой стадией следует довольно медленная, в которой конверсия достигает 140—150% в расчете на прореагировавшую акриловую кислоту. Весьма интересен тот факт, что вхождение ацетона в сополимер полностью подавляется следами воды. В то же время на гомополимеризацию акриловой кислоты следы воды такого ингибирующего влияния не оказывают. Предложено два механизма, объясняющих вхождение ацетона в образующийся полимер: 1) сополимеризация акриловой кислоты и енольной формы ацетона



(эта схема подобна предложенной ранее для полимеризации ацетальдегида с образованием поливинилового спирта<sup>51, 52</sup>); 2) образование ассоциатов той или другой таутомерной формы ацетона с полиакриловой кислотой



## VI. ХЛОРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Хлорирование парафиновых углеводородов и их хлорпроизводных в газовой и жидкой фазах при радиационном и фотоинициировании исследовано достаточно подробно<sup>53</sup>. Между тем особенности механизма этих процессов в твердых и вязких средах практически не исследовались. Проведенные в последнее время исследования показали, что продемонстрированные на примере реакции полимеризации особенности цепного процесса, протекающего при расстекловывании матрицы, качественно сохраняются и для таких реакций, как хлорирование парафинов.

Особенности низкотемпературного радиационного хлорирования в стеклообразующих матрицах исследовались для системы хлористый бутил — молекулярный хлор<sup>54</sup>. Твердый хлор не имеет каких-либо фазовых превращений и плавится при 172 К (рис. 10, а). Хлористый бутил при достаточно быстром замораживании переходит в стеклообразное состояние, и при размораживании такого образца расстекловывание наблюдается при 96 К (рис. 10, б). При дальнейшем повышении температуры хлористый бутил закристаллизовывается, и уже при 150 К наблюдается его плавление. Раствор хлора в хлористом бутиле приготавлялся в темноте, и никакой химической реакции при этом не протекало. Этот раствор при замораживании также переходит в стеклообразное состояние. Наиболее простая картина фазовых превращений наблюдается при растворении 1 моля  $\text{Cl}_2$  в  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (3 моля) — раствор после расстекловывания не кристаллизуется и не плавится (рис. 10, в). Следовательно, при таких соотношениях в стеклющемся растворе не происходит разделения фаз. Этот факт весьма важен, так как в случае гомогенной однокомпонентной системы интерпретация кинетических данных существенно упрощается.

Тепловой эффект радиационного хлорирования в исследованной системе составляет 33 ккал/моль хлора. Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 11, радиационное хлорирование при 114 К имеет ускоряющийся характер. Замедление процесса и последующий спад скорости связаны с израсходованием исходной массы хлора.

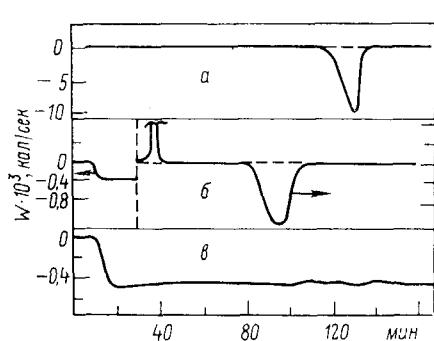


Рис. 10

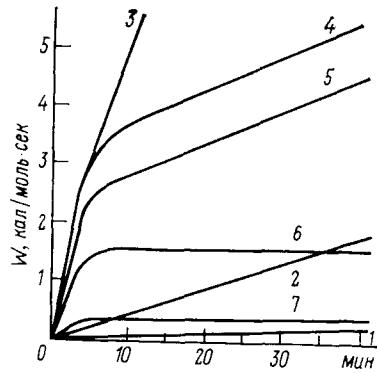


Рис. 11

Рис. 10. Калориметрические кривые размораживания: а — хлор ( $3,17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), б — хлористый бутил ( $5,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), в — раствор хлора ( $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) в хлористом бутиле ( $2,64 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )

Рис. 11. Зависимости скорости радиационного хлорирования хлористого бутила от времени при различных температурах: 1 — 98, 2 — 107, 3 — 113, 4 — 118, 5 — 122, 6 — 127 и 7 — 150 К. Мощность дозы 30 рад/сек

Радиационное хлорирование хлористого бутила протекает в твердой фазе, т. е. при температурах ниже области расстекловывания. При переходе системы из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние скорость реакции возрастает (рис. 11). Особенностью процесса в этом температурном диапазоне является практически линейное возрастание скорости хлорирования во времени. При выключении инициирующего  $\gamma$ -излучения скорость процесса медленно падает во времени. Было определено характеристическое время спада скорости хлорирования после выключения  $\gamma$ -облучения  $\tau_0 \approx 1500$  сек. Такой медленный спад скорости свидетельствует о большом времени жизни активных центров в переохлажденной жидкости при указанных температурах. Именно этот факт и обусловливает нестационарный характер кинетики процесса — накопление активных центров в ходе радиолиза приводит к увеличению скорости процесса со временем в начальной стадии.

Кинетика процесса существенно изменяется с повышением температуры (см. рис. 11). Наиболее интенсивно протекает процесс при 114 К. При дальнейшем повышении температуры матрица размягчается, что приводит к резкому уменьшению времени жизни активных центров. Уже при 127 К после выключения ионизирующего излучения сразу (точнее, за характеристическое время калориметрической установки) устанавливается постоянная скорость процесса. Увеличение вероятности обрыва цепи приводит к снижению общей скорости процесса с повышением температуры.

Радиационное хлорирование хлористого бутила при расстекловывании матрицы можно описать следующей простой схемой:



В температурном интервале 98—114 К обрыв кинетических цепей протекает весьма медленно ( $1/\tau_0 \approx 6,6 \cdot 10^{-4}$  сек $^{-1}$ ). Судя по данным <sup>55</sup>, для фотокимического хлорирования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в интересующем нас температурном интервале константа скорости реакции (2) может на несколько порядков превышать константу скорости реакции (3). Следовательно, реакция (3) будет лимитировать исследуемый процесс. При этом для начальной скорости процесса (когда обрывом цепей можно пренебречь) получаем следующее выражение <sup>54</sup>:

$$w_0 = -d[\text{CIRH}]/dt \approx k_3 g I t [\text{CIRH}], \quad (6)$$

где  $g$  — радиационный выход инициирующих хлорирований центров,  $I$  — интенсивность  $\gamma$ -излучения.

С использованием этого выражения по начальным участкам кривых 1—3 на рис. 11 была определена температурная зависимость  $k_3$ . Эта зависимость представлена на рис. 12 (кривая 1). Полагая  $g \approx 1$  в уравнении (6), можем оценить константу  $k_3$ , которая для интервала 98—114 К равна:

$$k_3 \approx 10^{11} \cdot \exp(-5600/RT) \text{ л/моль} \cdot \text{сек}. \quad (7)$$

При более высоких температурах, как уже отмечалось, скорость обрыва резко возрастает, и быстро устанавливается стационарная скорость

процесса хлорирования. Предполагая, что обрыв кинетических цепей происходит в основном по реакции (5), для стационарного значения скорости хлорирования получаем следующее выражение:

$$w_{ct} = -d[CIRH]/dt = k_3/k_4 g I [CIRH]. \quad (8)$$

Аналогичное выражение для стационарной скорости при тех же самых допущениях использовалось в<sup>56</sup> для описания процесса радиационного

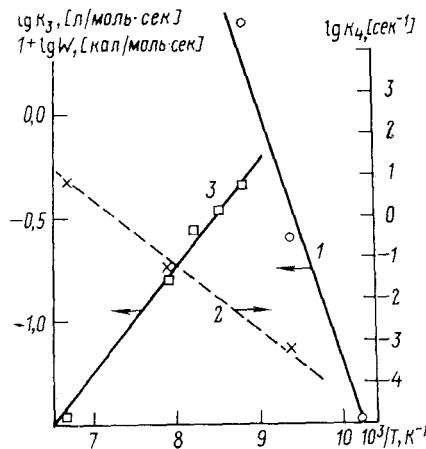


Рис. 12. Температурные зависимости константы  $k_3$  (1), константы  $k_4$  (2) и скорости процесса радиационного хлорирования хлористого бутила при 4%-ной конверсии хлора (3)

жидкофазного хлорирования тетрадекана. Действительно, в этом температурном диапазоне в согласии с (8) скорость быстро достигает стационарного значения и перестает зависеть от времени (рис. 11, кривые 6 и 7). Подставляя в (8) значения  $k_3$ , рассчитанные по (7), и величину  $w_{ct}$  (рис. 11, кривые 6 и 7), получаем значения  $k_4 = 7 \text{ сек}^{-1}$  (для 150 K) и  $k_4 = -0,05 \text{ сек}^{-1}$  (для 127 K). Принимая во внимание экспериментально определенное значение  $k_0 = k_4 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$  для 107 K, получаем темпера-

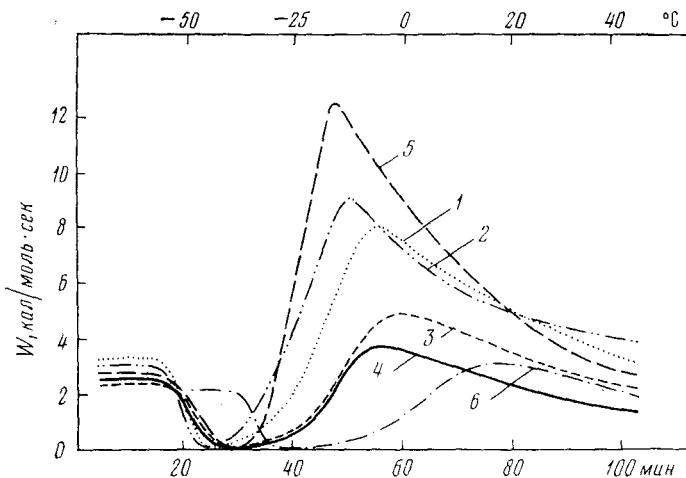


Рис. 13. Калориметрические кривые размораживания олигокарбонатакрилатов, облученных  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  при 77 K дозой 8 крад: 1 — ОКМ-3, 2 — ОКМ-4, 3 — ОКА-2, 4 — ОКМ-1, 5 — ОКМ-2, 6 — ОКМ-7

турную зависимость  $k_4$  для интервала 150—107 К (рис. 12, кривая 2), и следующее выражение для константы обрыва:

$$k \approx 10^{12} \cdot \exp(-7400/RT), \text{ сек}^{-1}.$$

Из уравнения (8) следует, что энергия активации брутто-процесса  $E_B = E_3 - E_4 = 5,6 - 7,4 = -1,8$  ккал/моль. Именно такой энергией активации и характеризуется скорость брутто-процесса в этом температурном интервале (рис. 12, кривая 3).

Таким образом, как и в случае полимеризации, цепная реакция хлорирования хлорпарафинов в переохлажденной жидкости характеризуется большим временем жизни активных центров. С повышением температуры в переохлажденной жидкости скорость роста цепи достигает максимума, а когда жидкость переходит в термодинамически стабильную и вязкость среды резко падает, возрастает вероятность обрыва. Следовательно, подавление процесса обрыва цепей при одновременном обеспечении их эффективного роста — режим, который автоматически реализуется вблизи области расстекловывания системы,— позволяет существенно увеличить общую скорость реакции.

Возможно, что и другие низкотемпературные цепные процессы, как, например, гидрагалогенирование и галогенирование олефинов, взаимодействие  $N_2O_4$  с непредельными соединениями и др.<sup>57, 58</sup> при расстекловывании матрицы будут характеризоваться подавлением обрыва цепей при одновременном обеспечении условий их интенсивного развития.

## VII. ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ

Проведение прививочной полимеризации при расстекловывании матрицы позволяет более эффективно использовать активные центры, а, следовательно, и создающую их долгостоящую энергию ионизирующего излучения. Наиболее перспективным представляется использование этого процесса для прививки тетрафторэтилена. Перспектива модификации полимерных материалов и изделий путем прививки с признаком им свойств, близких к уникальным свойствам политетрафторэтилена, является весьма заманчивой. Привитой слой политетрафторэтилена, может существенно снизить коэффициент трения полимерной поверхности, повысить ее термическую и химическую стойкость. Перспективным представляется и использование прививки тетрафторэтилена с целью регенерации отходов фторопластов<sup>59, 60</sup>. Во всех этих процессах с успехом может быть применен метод прививочной полимеризации при расстекловывании матрицы.

Новый класс полимеризационно способных олигомеров — олигокарбонатакрилаты — характеризуется высокими скоростями радиационного отверждения<sup>61—64</sup>. Все исследованные олигокарбонатакрилаты при глубоком охлаждении переходят в стеклообразное состояние. При размораживании облученных в стеклообразном состоянии олигомеров после перехода системы в переохлажденное жидкое состояние наблюдается интенсивная постполимеризация (рис. 13). Эффективность процесса столь высока, что для требуемой глубины отверждения достаточна доза всего в 100 крад<sup>61—63</sup>.

При малых дозах предварительного облучения (1—5 крад) наличие растворенного в олигомере кислорода воздуха приводит к резкому ингибированию процесса и появлению индукционного периода. Однако при увеличении дозы предварительного облучения до 50—100 крад ингибирующее действие кислорода перестает оказывать влияние на кинетику отверждения. Этот эффект, видимо, связан с возрастанием скорости инициирования процесса. Отсутствие ингибирующего действия кислорода в

замкнутой системе уже при 50—100 *крад* представляется интересным. Действительно, при радиационном отверждении покрытий на основе полимеризационно способных олигомеров серьезную проблему представляет устранение липкости поверхностных слоев (недостаточное отвержение из-за ингибиования кислородом).

Подбор соответствующей стеклующейся матрицы позволяет провести цепную реакцию при весьма низких температурах — как правило, существенно ниже точки плавления реагентов. В кристаллической же решетке протекание цепной реакции затруднено вследствие низкой трансляционной подвижности реагентов. Между тем проведение цепной реакции при возможно более низких температурах представляет интерес, потому, что с понижением температуры происходит своеобразный отбор среди различных возможных каналов протекания реакции. Действительно, при низких температурах будет «выживать» такой канал, который имеет наименьшую энергию активации. Таким образом, понижение температуры реакции должно привести к высокой селективности процесса. Кроме того, с понижением температуры все меньшую роль играют столь важные в термодинамике химических реакций энтропийные факторы, и поэтому равновесие всех превращений смещается в сторону протекания экзометрических реакций, даже таких, в которых образуются высокоупорядоченные системы. Использование же стеклующихся матриц дает возможность провести цепную реакцию при температурах, близких к 77—100 К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, С. Ф. Терехова, Г. М. Трофимова, ДАН СССР, 147, 396 (1962).
2. A. Chapiro, Chimia, 21, 454 (1967).
3. A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, L. Perec, Advances in chemistry series, 82, 513 (1968).
4. Э. Ф. Абдрашитов, Д. П. Кирюхин, Л. А. Тихомиров, И. М. Баркалов, Химия высоких энергий, 7, 274 (1973).
5. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Там же, 3, 460 (1969).
6. S. Fujii, J. E. Willard, J. Phys. Chem., 74, 4313 (1970).
7. И. Г. Гусаковская, В. Г. Никольский, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 4, 434 (1970).
8. И. П. Ким, А. М. Каплан, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 193, 855 (1970).
9. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, В. Б. Голубев, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., А14, 177 (1972).
10. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 205, 379 (1972).
11. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиге Успехи химии, 38, 593 (1969).
12. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Теор. и эксп. химия, 9, 831 (1973).
13. А. М. Каплан, Б. Ла Сэрна, И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 224, 829 (1975).
14. А. М. Каплан, И. Л. Стояченко, В. Б. Голубев, В. И. Гольданский, Высокомол. соед. 17Б, 259 (1975).
15. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Там же, 15А, 470 (1973).
16. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Там же, 19Б, 906 (1976).
17. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496 (1960).
18. М. Я. Крейндель, Л. И. Андреева, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, М. Н. Мастерова, В. П. Зубов, Л. С. Полак, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., 18А, 2233 (1976).
19. Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов, Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин, Там же, 11Б, 636 (1969).
20. Г. Н. Герасимов, А. Д. Смирнов, Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин, Там же, 16А, 1530 (1974).
21. Г. Н. Герасимов, Т. А. Беспяткина, Т. М. Сабирова, А. Д. Абкин, ДАН СССР, 209, 628 (1973).

22. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Высокомол. соед., 9Б, 639 (1969).
23. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Там же, 19Б, 781 (1976).
24. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Там же, 20А, 1820 (1978).
25. Х. С. Баедасарян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», М., 1966.
26. M. Bodar, Thesis, University of Paris, 1967.
27. I. Katsu, K. Tsuji, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., A-1, 5, 1899 (1967).
28. I. M. Barkalov, Kinetics and Mechanism of Polyreactions IUPAC Symposium on Macromolecular Chem., Budapest, 1969, p. 555.
29. H. Yamaoka, I. Ohama, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., A1, 8, 495 (1970).
30. Б. Л. Цеглин, Докт. дис. ИНЭОС, АН СССР, М., 1970.
31. A. Chapiro, Radiation chemistry of Polymeric Systems, Intersci. Publ., 1962.
32. A. Chapiro, A. M. Jendrychowska-Bonamour, Франц. пат. 1479353 (1966); РЖХим., 12C237 (1968).
33. M. S. Joshi, K. Singer, J. Silverman, Radiat. Phys. Chem., 9, 475 (1977).
34. K. Jobst, Kinetics and Mechanism of Polyreactions, Internat. Symp., Budapest (1969), p. 317.
35. Y. Tabata, J. Fujikawa, S. Shu, K. Oshima, J. Macromolec. Sci. Chem., A5, 793 (1971).
36. T. I. Nevel'skaja, I. P. Kim, I. M. Barkalov, J. Macromolec. Sci., A11, 91 (1977).
37. М. Р. Мудинов, Д. П. Кирюхин, М. К. Асамов, И. М. Баркалов, Высокомол. соед., A20, 360 (1978).
38. L. Azikonda, L. Perec-Jaulin, IUPAC Symposium on Macromolecular Chem., Budapest, v. 4, 8/18, 1969, p. 86.
39. В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., 13А, 1305 (1971).
40. Г. С. Георгиев, Н. П. Аннолова, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., 14А, 643 (1972).
41. И. Л. Стояченко, Г. С. Георгиев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Там же, 15А, 1899 (1973).
42. V. B. Golubev, V. P. Zubov, G. S. Georgiev, I. L. Stoyachenko, V. A. Kabanov, J. Polymer Sci., A-1, 11, 2463 (1973).
43. И. Л. Стояченко, Е. И. Шклярова, А. М. Каплан, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомол. соед., 18А, 1420 (1976).
44. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, ДАН СССР, 241, 1355 (1978).
45. G. Hardy, L. Nagy, Internat. Symp. of Macromolec. Chem., Prague, 1965, p. 319.
46. А. И. Большаков, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, ДАН СССР, 222, 633 (1975).
47. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов, ДАН СССР, 134, 1098 (1960).
48. S. Okamura, K. Hayashi, X Ann. Meeting of Soc. High Polymer, Japan, Tokyu, 1961.
49. A. I. Bolshakov, A. I. Mikhailov, I. M. Barkalov, V. I. Goldanskii, Пат. США 3896084 (1975).
50. I. M. Barkalov, A. Chapiro, A. M. Jendrichovska-Bonamour, Applied Polymer Symp., 26, 175 (1975).
51. T. Omoto, T. Matsubara, J. Polym. Sci., 56, 669 (1962).
52. И. М. Паписов, Т. А. Писаренко, В. А. Кабанов, ДАН СССР, 156, 669 (1964).
53. Р. В. Джагацпян, М. Т. Филиппов, Радиационная химия галогенсодержащих органических соединений, Атомиздат, М., 1973.
54. Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 11, 438 (1977).
55. R. Eckling, R. Goldfinger, Chem. Ber., 93, 3014 (1960).
56. Р. В. Джагацпян, В. И. Косоротов, Химия высоких энергий, 3, 531 (1969).
57. Г. Б. Сергеев, в сб. Современные проблемы физической химии, т. 4, Изд-во МГУ, 1970, стр. 20.
58. Г. Б. Сергеев, А. П. Шведчиков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 52 (1973).
59. Н. И. Холодов, В. М. Холодова, В. Г. Чернаков, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. И. Михайлов, А. Н. Пономарев, В. С. Оськин, Авт. свид. СССР № 524813 (1976); Бюл. изобр., 1976, № 30, 66.
60. В. М. Холодова, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, А. И. Михайлов, Н. И. Холодов, Высокомол. соед., 19А, 1638 (1977).
61. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунхес, А. А. Радугина, ДАН СССР, 222, 1357 (1975).
62. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунхес, А. А. Радугина, Там же, 231, 641 (1976).
63. И. П. Ким, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. Т. Шашкова, Т. Я. Кефели, А. А. Бердин, Высокомол. соед., 20А, 23 (1978).
64. В. М. Мунхес, С. И. Кузина, Д. П. Кирюхин, А. И. Михайлов, И. М. Баркалов, Там же, 20А, 810 (1978).