

Криополимеризация

И.М.Баркалов, Д.П.Кирюхин

*Институт химической физики в Черноголовке Российской Академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., факс (096)515–3588*

Рассмотрен механизм цепных криохимических реакций на примере полимеризации. Исследование таких процессов в кристаллах привело к открытию низкотемпературного предела скорости химических реакций. В стеклообразных системах изучена полимеризация, протекающая при резком (на 5–6 порядков) изменении молекулярной подвижности среды в области расстекловывания матрицы. Необычные механо-энергетические цепи химического превращения наблюдались при исследовании систем, погруженных в жидкий гелий. Химическое превращение инициируется локальным хрупким разрушением и распространяется вдоль образца в виде автоволны. При определенных условиях наблюдались автоколебания скорости криополимеризации.

Библиография — 132 ссылки.

Оглавление

I. Введение	514
II. Кристаллы	515
III. Стекла	521
IV. Другие метастабильные системы	523
V. Автоволны	524
VI. Колебания скорости реакции	525

I. Введение

Трудно представить себе эффективное химическое превращение в твердом теле в отсутствие существенного переноса масс реагентов и продуктов. На первый взгляд может показаться, что химические реакции в твердом теле в природе протекают только в масштабах геологического времени, да и то не без участия жидкой и газовой фаз, механического разрушения, высоких давлений и температур.

Действительно, классическая картина элементарного акта химического превращения основана на следующих постулатах: 1) для начала взаимодействия реагентов необходимо преодолеть активационный барьер; 2) энергию для преодоления активационного барьера реагенты получают в результате межмолекулярных взаимодействий; 3) время, необходимое для накопления реагентами этой энергии (характеристическое время элементарного акта), определяется температурой среды. Легко показать, что эти постулаты полностью исключают возможность протекания химического процесса вблизи абсолютного нуля температур.

В 1930-х годах появились работы, в которых сообщалось о полимеризации кристаллических мономеров. Было найдено, что кристаллический триоксан в присутствии паров формальдегида полимеризуется с образованием волокон полиоксиметилена, ориентированных вдоль одной из

кристаллографических осей. Тогда же обнаружено образование каучукоподобных полимеров ацетальдегида в моменты его замораживания (кристаллизации) и плавления. Последние процессы происходят при низких температурах. Таким образом, оказалось, что цепные реакции могут протекать в твердом теле и при низких температурах.

Позже ученые нашли новые способы инициирования химических реакций в твердом теле. Один из них основан на использовании γ -излучения. При этом происходит более или менее равномерное по объему твердой фазы зарождение активных центров и полностью устраняются все осложнения, связанные с диффузией молекул инициатора внутрь кристаллов. Главным же достоинством радиационного инициирования является независимость его эффективности от температуры (в отличие от вещественного инициирования). Последнее обстоятельство позволило перейти к исследованиям полимеризации твердых мономеров при низких и сверхнизких температурах.

Все это привело в 1960-х годах к бурному развитию исследований твердофазной полимеризации. Однако в то время большинство работ носило феноменологический характер, а теоретические обобщения и гипотезы были скорее оригинальными, чем экспериментально обоснованными.

Вначале казалось, что строгая ориентация молекул мономера в пространстве, свойственная кристаллам, может отразиться на регулярности образующихся макромолекул. Более того, появились надежды, что «стройные армейские ряды» реагентов в кристалле будут способствовать быстрому протеканию процесса. В 1960 г. для твердофазной полимеризации Н.Н.Семеновым¹ был предложен механизм энергетических цепей. Идея состояла в том, что энергия, выделяющаяся в каждом элементарном акте роста полимерной цепи не рассеивается, переходя в тепло, а благодаря коллективному взаимодействию мономерных «заготовок» в кристалле обеспечивает преодоление активационного барьера в следующем таком акте. Одним из вариантов коллективного

И.М.Баркалов. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией криохимии и радиационной химии ИХФЧ РАН.

Д.П.Кирюхин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: криохимия, радиационная химия, химия высокомолекулярных соединений.

Дата поступления 26 апреля 1994 г.

взаимодействия может быть движение экситона вдоль «заготовки». В этом случае рост полимерной цепи может происходить со скоростью распространения экситона. (Экситонная цепная модель подробно рассмотрена в статье²⁾).

Здесь мы не будем останавливаться на анализе большого фактического материала, читатель может ознакомиться с ним в работах^{1,3–8)}, а приведем лишь основные выводы. Образование полимера в кристалле исходного мономера приводит к изменению средних расстояний между отдельными фрагментами, при этом может происходить изменение пространственной ориентации мономерных звеньев. Имеется много разнообразных систем, в которых эти геометрические факторы играют существенную роль. Перенесение классических представлений о механизме реакций в газовой и жидкой фазах на процессы твердофазного превращения оказалось бесплодным; потребовались новые идеи.

При крайней ограниченности трансляционных перемещений в кристалле трудно представить себе гибель растущих макрорадикалов в результате рекомбинации или диспропорционирования. В данном случае полимерная цепь постепенно перестает расти из-за прогрессирующих затруднений в подаче мономера к растущему активному центру — наблюдается кинетическая остановка процесса («застывание и оживание» полимерной цепи).⁹⁾ Это послужило основой для разработки теории «полихронной кинетики».¹⁰⁾

Представления о невозможности протекания химических реакций вблизи абсолютного нуля изменились после того, как экспериментально был установлен *низкотемпературный предел скорости химических реакций*. Это явление обнаружено при исследовании механизма полимеризации твердого формальдегида в температурном диапазоне 4–100 К.¹¹⁾ Затем существование низкотемпературного предела скорости было подтверждено для ряда цепных и нецепных химических реакций.¹²⁾ Экспериментально найдены системы, в которых химическая реакция протекает даже при температуре жидкого гелия. И хотя скорость такой реакции мала, но она измерима и не зависит от температуры.

Сразу же после открытия явления низкотемпературного предела скорости было предложено интерпретировать его механизм в рамках концепции молекулярного туннелирования. Эта идея впоследствии была развита с учетом роли межмолекулярных колебаний.^{12–15)}

В представленном обзоре изложена только небольшая часть громадного материала по механизмам твердофазных превращений.

II. Кристаллы

1. Формальдегид

В статьях^{16–18)} сообщалось о возможности радиационной полимеризации твердого формальдегида при температурах, близких к температуре жидкого азота. Однако эти работы носили качественный характер. Действительно, выход полимера определяли лишь после размораживания и плавления облученного твердого мономера (скорость процесса определяли как частное от деления массы выделенного полимера на время облучения системы). Это, естественно, не позволило узнать истинные скорости полимеризации при 77 К. В дальнейшем оказалось, что при размораживании облученного поликристаллического формальдегида протекает эффективная постполимеризация, которая полностью маскирует эффекты, происходящие непосредственно в ходе радиолитического процесса при 77 К. И только использование кинетической калориметрии позволило разделить эти процессы. Ниже приведены основные результаты исследований твердофазной полимеризации формальдегида в диапазоне 5–150 К.^{11, 19–26)}

Хорошо отработанная методика очистки и осушки газообразного формальдегида позволила исключить проблемы воспроизводимости кинетических измерений.²⁷⁾ Как показал калориметрический анализ, быстро (~ 200 град·мин⁻¹) или медленно (~ 0.3 град·мин⁻¹) замороженный формальдегид образует поликристаллическую массу и в температурном интервале 4.2–155 К не имеет каких-либо фазовых переходов. Он плавится при 155 К, теплота плавления $\Delta H = 1.80 \pm 0.05$ ккал·моль⁻¹. Удельная теплота полимеризации твердого формальдегида составила 8.5 ± 1.0 ккал·моль⁻¹; это значение использовалось в дальнейшем для расчета скорости полимеризации.

Радиационная полимеризация формальдегида протекает весьма эффективно, так что при недостаточном теплоотводе наблюдается явление теплового взрыва.^{16, 17)} По этой причине все кинетические измерения проводились в условиях, максимально приближенных к изотермическим, что достигалось увеличением поверхности теплоотвода и уменьшением мощности дозы γ -излучения. После включения γ -излучения скорость тепловыделения, связанного с полимеризацией, достигает стационарного значения за время, равное характеристическому времени использованной в этих опытах калориметрической установки (рис. 1).

Однако стационарная скорость полимеризации сохраняется недолго, и уже при глубинах превращения $\sim 0.5\%$ становится заметным спад скорости. Причиной этого спада может быть только кинетическая остановка процесса, когда доступ мономера к растущему полимерному центру затруднен.

Было получено экспериментальное доказательство первого порядка реакции обрыва кинетических цепей в процессе полимеризации. Линейный обрыв естественно связать с кинетической остановкой роста полимерной цепи — «застыванием», а не с гибелью активных центров, поскольку при подъеме температуры вне зоны облучения наблюдается эффективная постполимеризация, т.е. происходит «оживание» застывших цепей.

Радиационно-химический выход полимера на ранних стадиях процесса составляет $G(-M) \geq 10^6$ молекул на 100 эВ поглощенной энергии γ -излучения. Можно считать, что эта величина — рекордная для радиационной полимеризации.

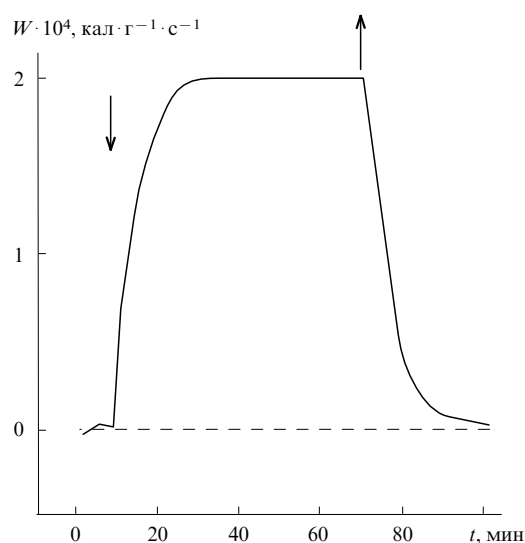


Рис. 1. Изменение скорости тепловыделения при полимеризации формальдегида в поле γ -излучения. Температура 100 К, мощность дозы $1.4 \cdot 10^{-4}$ Гр·с⁻¹. Стрелками указаны моменты включения и выключения γ -излучения. Пунктир — аналогичный эксперимент с полиформальдегидом

Изменение стационарной скорости с температурой для диапазона 80–150 К хорошо описывается законом Аррениуса (энергия активации составляет 2.0 ± 0.6 ккал·моль⁻¹). При температурах выше 140 К скорость полимеризации падает, видимо, из-за увеличения константы скорости обрыва цепей вблизи температуры плавления кристаллов мономера. В работах^{16,17} сообщалось об отрицательной энергии активации полимеризации формальдегида $E = -0.5$ ккал·моль⁻¹. Это значение явно ошибочное, хотя бы потому, что авторы этих работ наблюдали явление теплового взрыва, который невозможен при отрицательной температурной зависимости скорости полимеризации.

В температурном интервале 8–140 К было получено следующее выражение для константы скорости роста цепей:

$$k_p \approx 0.03 \cdot \exp\left(-\frac{2000 \pm 100}{RT}\right).$$

При переходе в жидкую фазу величина стационарной скорости полимеризации формальдегида резко (почти в 10 раз) падает. Это, естественно, связано с существенным увеличением скорости обрыва полимерных цепей в жидкой фазе по сравнению с таковой в кристаллической решетке.

Большой радиационный выход реакции полимеризации твердого формальдегида при температуре жидкого азота позволил перейти к изучению его полимеризации при более низких температурах (5–80 К). Была исследована температурная зависимость скорости полимеризации. С понижением температуры (ниже 80 К) зависимость скорости полимеризации от температуры уменьшается, а затем она вообще перестает зависеть от температуры. Наблюдается сильнейшее отклонение скорости от закона Аррениуса. Однако и при 5 К полимеризация все еще протекает с высоким радиационным выходом $G(-M) \approx 1000$, характерным для цепных процессов. Таким образом, на примере данного процесса впервые удалось наблюдать прямым методом протекание цепной реакции при столь низких температурах.

Для температурного интервала 5–80 К были измерены также характеристические времена развития цепи в твердом формальдегиде. Проведено два идентичных калориметрических эксперимента: один с твердым формальдегидом,

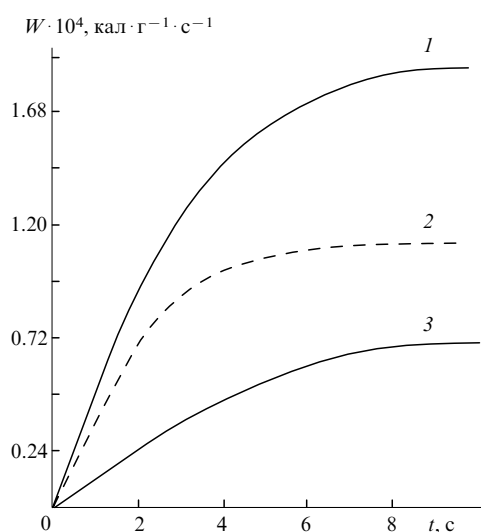


Рис. 2. Изменение скорости тепловыделения во времени в поле γ -излучения для: формальдегида (1) и полиформальдегида (2), а также изменение скорости полимеризации формальдегида (3) (разность скоростей 1 и 2).

Навеска мономера 0.25 г, мощность дозы 0.45 гр·с⁻¹, температура 5 К

другой — с полиоксиметиленом. В опыте с полиоксиметиленом тепловыделение связано лишь с разогревом системы за счет поглощения γ -излучения. Поскольку γ -излучение поглощается одинаково полимером и мономером, то в опыте с мономером фиксировалось суммарное тепловыделение как за счет поглощения γ -излучения, так и за счет полимеризации.

На рис. 2 представлены результаты этих измерений. Характеристическое время процесса τ (среднее время развития кинетических цепей) определяли, аппроксимируя кинетику нарастания скорости полимеризации после включения иницирующего излучения зависимостью

$$W = W_{st} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right].$$

Собственное характеристическое время развития цепи при температурах ниже 10 К приближалось к 10 с. По результатам серии аналогичных экспериментов, но выполненных при разных температурах, была получена температурная зависимость времени развития цепи. От измеренных характеристических времен развития цепи можно перейти к времени акта приращения одного звена мономера

$$\tau_0 = \frac{\tau g}{G(-M)},$$

где g — радиационный выход активных центров, иницирующих полимеризацию (обычно $g \approx 1$). С понижением температуры наблюдается сильнейшее отклонение скорости полимеризации от закона Аррениуса — время присоединения одного звена стремится к постоянному значению $\tau_0 = 0.01$ с (рис. 3), тогда как экстраполяция данных для 80–140 К по закону Аррениуса дала бы при 5 К слишком большое значение ($\tau_0 \approx 10^{100}$ лет!).

Для исследования возможности протекания полимеризации формальдегида при 5 К в отсутствие облучения использовали малоинерционную калориметрическую установку, однако теперь реакцию проводили при быстром выключении γ -излучения. После выключения γ -излучения спад скорости полимеризации наблюдается с характеристическим временем $\tau \approx 15$ с, существенно большим, чем инерционность калориметра (рис. 4).

Таким образом, было наглядно показано, что цепь полимеризации продолжает развиваться при гелиевых температурах и в отсутствие поля радиации. Поэтому предположение

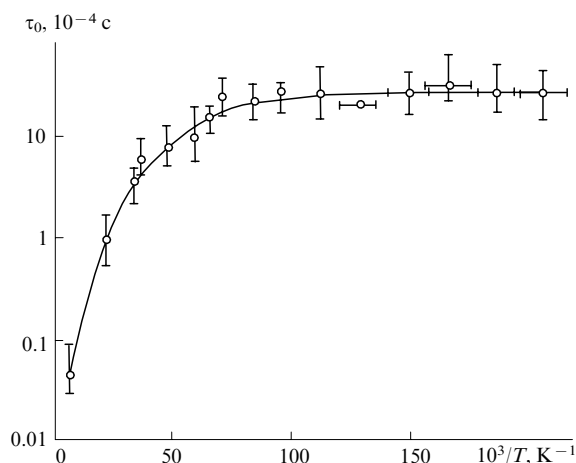


Рис. 3. Температурная зависимость времени присоединения одного мономерного звена при полимеризации формальдегида

об использовании энергии радиации для активации каждого элементарного акта присоединения неверно. При этом сразу же отпадают гипотезы о росте цепи за счет передачи короткоживущих возбужденных состояний, о протекании полимеризации в треках и т.д. Это существенно сужает круг возможных предположений о механизме наблюдаемого явления.

Полиформальдегид, полученный радиационной полимеризацией формальдегида при 77 К, имеет надмолекулярную структуру в виде монокристаллических доменов.²⁸ Образование подобного морфологического типа не наблюдалось ни при кристаллизации этого полимера из растворов или расплавов, ни при кристаллизации в процессе синтеза.^{29–31} Анализ ИК-спектров в области 800–1300 см⁻¹, где находятся полосы колебаний, чувствительные к изменению углов внутреннего вращения цепи СНО, показал необычную конформацию цепей полимера, полученного твердофазной полимеризацией.

Известные модификации полиформальдегида, названные по типу кристаллической решетки — гексагональной (I) и орторомбической (II), — характеризуются последовательностями мономерных звеньев *гош*—*гош*-конформации с углами внутреннего вращения 77° (I) и 63° (II).³² Такие различия в углах внутреннего вращения цепей полимера не приводят к существенным различиям в ИК-спектрах. В то же время в спектре образца полимера, полученного при твердофазной полимеризации, наряду с полосами поглощения известных модификаций I и II, присутствуют дополнительные полосы поглощения.²⁸ Данное обстоятельство указывает на то, что часть мономерных звеньев полимерных цепей в образце находится в конформации, отличной от *гош*—*гош*. Это может быть только развернутая *транс*-конформация, так как свернутая *цис*-конформация запрещена из-за стерических препятствий. Поэтому можно предположить, что цепи новой структурной модификации полимера характеризуются последовательностями мономерных звеньев *гош*—*транс*-конформации.

Новая структурная модификация полимера, полученная при твердофазной полимеризации формальдегида, оказалась метастабильной. Судя по изменениям ИК-спектров, она переходит в известную модификацию I при перекристаллизации из расплавов и растворов, а также под действием

давления. Отметим также, что при радиационной полимеризации жидкого формальдегида образуется стабильная модификация.

При полимеризации мономерного кристалла происходит изменение как средних расстояний между отдельными фрагментами (межмолекулярные расстояния заменяются на длины химических связей), так и пространственной ориентации мономерных звеньев. Отметим два крайних случая: 1) структура мономерного кристалла в значительной мере определяет структуру полимера (производные сопряженных диацетиленов, триоксан); 2) полимер возникает как самостоятельная фаза в протяженных дефектах решетки, что приводит к дальнейшей ломке мономерного кристалла; полимерная фаза аморфна (акриламид). Между этими крайними случаями существует большое количество промежуточных.

Полимеризация кристаллического акриламида начинается в областях протяженных дефектов и протекает на границе раздела фаз между аморфным полимером и кристаллическим мономером.³³ Уменьшение размеров кристаллов облегчает процесс полимеризации. Средние скорости процесса полимеризации в мелких дефектных кристаллах акриламида выше, чем в совершенных крупных кристаллах.

Примером первого из перечисленных выше крайних случаев является так называемая топохимическая полимеризация.³⁴ В таких процессах образуется полимерная фаза, кристаллографические направления осей которой определяются направлениями осей исходного кристалла. Полимеризация в крупных кристаллах таких мономеров протекает быстрее, чем в мелких, а присутствие некристаллизующихся добавок снижает скорость процесса.

В этой связи представлялось важным выяснить влияние размеров кристаллов формальдегида и их дефектности на кинетику низкотемпературной радиационной полимеризации. Оказалось,³⁵ что кинетика радиационной полимеризации формальдегида существенно зависит от размера кристаллов. Скорость полимеризации в мелких дефектных кристаллах почти в 20 раз меньше, чем в медленно выращенных крупных кристаллах. Естественно полагать, что уменьшение выхода полимера при переходе к сильно дефектным кристаллам формальдегида связано с уменьшением длины кинетических цепей процесса полимеризации, т.е. твердофазная полимеризация формальдегида протекает с высокой скоростью лишь в достаточно крупных и совершенных кристаллах.

При исследовании низкотемпературной твердофазной полимеризации формальдегида использовалось также и фотоиницирование. Так, сообщалось^{36, 37} о полимеризации кристаллического и аморфного формальдегида при температурах выше 20 К при фотовозбуждении добавок β-нафтола. При таком инициировании происходит перенос протона от β-нафтола к формальдегиду с образованием катиона — переносчика цепи.

В работах^{38–40} были изучены низкотемпературные превращения формальдегида в аморфных смесях формальдегид—хлор. Фотолиз хлора проводили с использованием эксимерного лазера (λ = 308 нм) или дуговой ртутной лампы (λ = 365 нм). В температурном интервале 10–77 К наблюдалось образование олигомеров с длиной цепи 5–7 звеньев, при температурах ≥ 90 К длина цепи увеличивалась вдвое. Молекулярная масса полимера, полученного таким способом, много меньше молекулярной массы полимера, образующегося в кристалле (длина цепей 10³–10⁶). Это обусловлено молекулярным беспорядком в аморфном состоянии.

Для объяснения низкотемпературного предела скорости роста цепей в исследованиях^{23, 24} было введено представление о молекулярном туннелировании. Эти работы послужили толчком к большому ряду работ по теоретическому развитию представлений об элементарном химическом акте в твердом теле.†

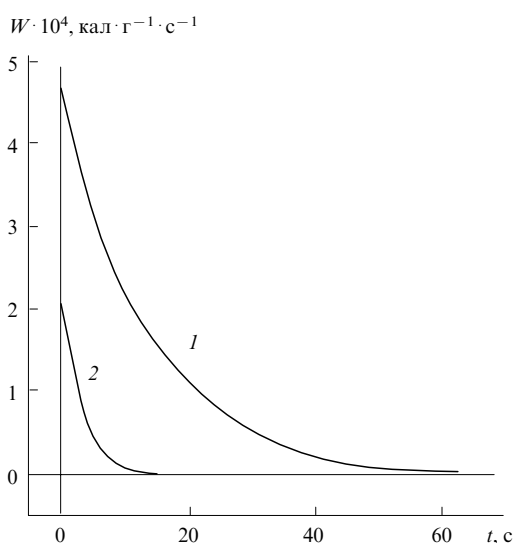


Рис. 4. Постполимеризация формальдегида при выключении γ-излучения. 1 — в калориметрической кювете мономер, 2 — аналогичный опыт с полимером. Навеска формальдегида 0.25 г, температура 5 К, мощность дозы 6 Гр·с⁻¹.

† Подробнее см. монографию¹².

2. Ацетальдегид

Ацетальдегид является ближайшим гомологом формальдегида. Каучукоподобные полимеры ацетальдегида впервые были получены Траверсом⁴¹ и Летортом⁴². В работе⁴³ с помощью термографии и киносъемки наблюдали распространение фронта полимеризации в твердом радиолитованном ацетальдегиде при относительно высоких температурах (117–147 К), близких к температуре плавления мономера ($T_{пл} = 150$ К). Сделав ряд предположений и ограничившись одним уравнением теплопроводности, авторы⁴³ получили весьма малое значение времени присоединения одного мономерного звена к полимерной цепи (10^{-8} с). Столь высокие скорости стимулировали дальнейшие исследования этой системы калориметрическим методом в режиме медленного сканирования по температуре и непосредственно в поле γ -излучения в изотермических условиях.⁴⁴

Даже при максимальной скорости замораживания жидкого мономера до 77 К (~ 100 град·мин⁻¹) он не образует стеклообразного состояния. В поликристаллическом ацетальдегиде, так же как и в формальдегиде, отсутствуют какие-либо фазовые переходы, он плавится при 150 К, $\Delta H = 1.40 \pm 0.07$ ккал·моль⁻¹.

На рис. 5 представлена типичная зависимость скорости полимеризации (скорости тепловыделения) твердого ацетальдегида в поле γ -излучения от времени, свидетельствующая о явно выраженном автоускорении процесса полимеризации. Очевидно, что автоускорение связано с накоплением активных центров в ходе радиолитованного твердого мономера, т.е. с увеличением скорости иницирования. Выражение для зависимости скорости процесса от времени имеет вид

$$W = -\frac{d[M]}{dt} = k_p g I t [M]_0 \exp(-0.5 k_p g I t^2),$$

где k_p — константа роста полимерной цепи, I — интенсивность излучения, $[M]_0$ — исходная концентрация мономера. Отсюда вытекают два следствия: 1) экспериментальная зависимость $W = f(t)$ (см. рис. 5) должна спрямляться в координатах $\ln(W/t) - t$; 2) время достижения максимума скорости t_{max} равно $k_p g I^{-0.5}$, что позволяет вычислить k_p . Такая кинетическая схема не учитывает возможности кинетической остановки растущих цепей, но она хорошо описывает полученную зависимость. Действительно, функция, представленная на рис. 5, хорошо спрямляется в соответствующих координатах.

Позже была проведена серия экспериментов, аналогичных описанному выше, при различных температурах, что дало возможность определить константу скорости роста цепей. Для интервала 130–144 К температурная зависимость k_p имеет вид

$$k_p = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{11000}{RT}\right),$$

т.е. среднее время присоединения мономерного звена в этом температурном интервале составляет 0.1–0.001 с.

Следует отметить, что величина энергии активации (11 ккал·моль⁻¹) для ацетальдегида много больше, чем для формальдегида в том же температурном интервале (2 ккал·моль⁻¹). Однако здесь мы, по-видимому, имеем дело с эффективной величиной энергии активации, поскольку ее высокие значения компенсируются высокими значениями предэкспоненциального множителя, что характерно для реакций, протекающих вблизи температуры плавления.

Таким образом, в отличие от своего ближайшего гомолога, ацетальдегид практически не полимеризуется уже при температуре 77 К. Как и для формальдегида, для твердого ацетальдегида характерен интенсивный термоактивированный постэффект.

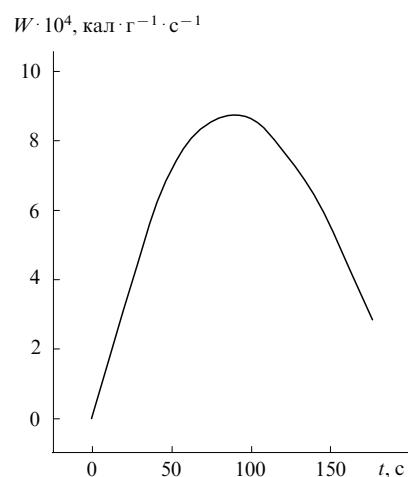


Рис. 5. Зависимость скорости тепловыделения (полимеризации) твердого ацетальдегида в поле γ -излучения от времени. Мощность дозы 0.6 Гр·с⁻¹, температура 136 К.

3. Глиоксаль и диоксид триуглерода

Рассмотрим полимеризацию кристаллического глиоксаля $(\text{HCO})_2$.⁴⁵ В отличие от формальдегида, механизм полимеризации этого мономера мало изучен.⁴⁶ Как показал калориметрический анализ, в температурном интервале 80–288 К в твердом глиоксале отсутствуют какие-либо фазовые переходы. Плавление глиоксаля происходит при 288 К, теплота плавления $\Delta H = 3.0$ ккал·моль⁻¹. Малейшие следы влаги приводят к спонтанной полимеризации вблизи точки плавления мономера, что четко регистрируется на калориметрической кривой разогрева.

Скорость полимеризации твердого глиоксаля в поле γ -излучения медленно достигает стационарного значения, а при выключении иницирующего излучения спадает с характеристическим временем $\tau = 1300$ с.

Теплота полимеризации глиоксаля составляет 5 ± 1 ккал·моль⁻¹. Эта величина — средняя между теплотами полимеризации формальдегида (8.5 ккал·моль⁻¹) и ацетальдегида (2.5 ккал·моль⁻¹). Серия измерений динамики процесса при различных температурах позволила, как и в случае других мономеров, определить основные кинетические параметры. Константа скорости роста цепей для твердофазной полимеризации глиоксаля иная, чем для формальдегида.

$$k_p \approx 10^{-17} \cdot \exp\left(-\frac{4000}{RT}\right).$$

При 170 К скорость полимеризации глиоксаля становится пренебрежимо малой. Однако постполимеризацию этого мономера удастся наблюдать уже при температурах чуть выше 100 К. Надмолекулярная и молекулярная структуры образующегося полимера существенно зависят от температуры, при которой протекает полимеризация глиоксаля. Частицы полимера, полученного при 100–170 К, имеют плоскую полигональную форму и обладают двулучепреломлением, что указывает на ориентированный рост полимерных цепей. Полимеры, полученные при более высоких температурах (200–280 К) этим свойством не обладают. В обоих случаях полимер аморфный, поскольку образование пространственной сетки препятствует кристаллизации.

При низких температурах в полимеризации глиоксаля участвует преимущественно одна альдегидная группа. В ИК-спектре присутствует интенсивная полоса альдегидной группы — 1740 см⁻¹. В спектре полимера, полученного при более высоких температурах, присутствует полоса поглоще-

ния гидроксильных групп в области $3200\text{--}3400\text{ см}^{-1}$. Видимо, полимеризация простейшего диальдегида протекает по механизму альдольной конденсации с образованием цепи $[\text{CH}(\text{CHO})\text{—CH}(\text{OH})]_n$.

Поскольку альдольная конденсация характеризуется большим объемным эффектом активации реакции роста цепи (по сравнению с реакцией образования полиацетальной цепи), то при высоких температурах становится возможным проявление этой реакции. Таким образом, ближайшие аналоги формальдегида — глиоксаль и ацетальдегид — полимеризуются в кристаллическом состоянии при сравнительно высоких температурах, скорость их полимеризации падает в соответствии с законом Аррениуса и низкотемпературное плато не наблюдается.

Продолжая поиск мономеров, способных к цепной полимеризации вблизи абсолютного нуля температур, мы остановились на довольно экзотическом мономере — диоксиде триуглерода $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$. В литературе имелись сообщения о полимеризации этого мономера при термическом,⁴⁷ радиационном⁴⁸ и фотоиницировании.⁴⁹ Во всех работах исследователи имели дело со сложным набором параллельно протекающих реакций, что существенно затрудняло понимание механизма полимеризации. Проведение же реакции при низких температурах существенно сужает набор возможных путей превращения. Рассмотрим результаты этих исследований.^{50,51}

Проведен калориметрический анализ фазового состояния твердого C_3O_2 . При $130\text{--}135\text{ К}$ в мономере происходит фазовый переход, видимо, типа кристалл—кристалл, $\Delta H = 1.4 \pm 0.2\text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Диоксид триуглерода плавится при 160 К , теплота плавления $\Delta H = 20.3 \pm 1.7\text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. В серии экспериментов была определена удельная теплота полимеризации C_3O_2 для интервала $160\text{--}310\text{ К}$: значение ΔH составило $35 \pm 5\text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Калориметрические эксперименты показали, что в твердой фазе во всем температурном интервале не удается зарегистрировать протекание радиационной полимеризации C_3O_2 с измеримыми выходами. Это означает, что радиационный выход полимеризации не превышает $G(-M) \approx 100$ молекул на 100 эВ поглощенной энергии.

Исследована постполимеризация образцов C_3O_2 , облученных различными дозами, при 77 К . На калориметрической кривой размораживания радиолизованного образца тепловыделение, обусловленное полимеризацией C_3O_2 , наблюдается, начиная с температуры плавления мономера.

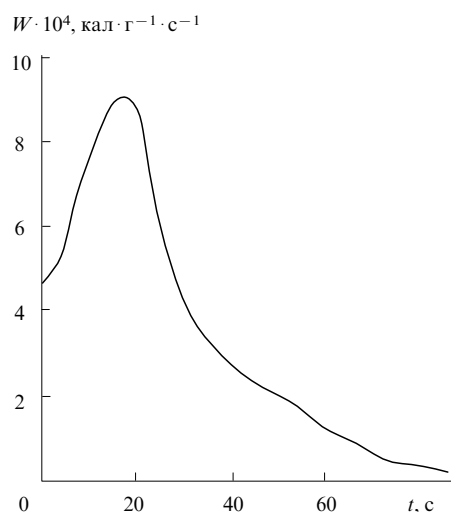


Рис. 6. Изменение во времени скорости тепловыделения (постполимеризации) C_3O_2 при 297 К . Доза предварительного облучения 10 кГр

В температурном интервале $180\text{--}260\text{ К}$ полимеризация протекает с малой интенсивностью. При дальнейшем нагревании скорость полимеризации резко возрастает, достигает максимума и затем падает из-за выработки мономера. Разогрев образца мономера в экспериментах проводили до 310 К , при этом общий выход полимера составлял $80\text{--}100\%$.⁵⁰

Проведено калориметрическое исследование постполимеризации при постоянной температуре $297 \pm 1\text{ К}$ (рис. 6). Найдено, что скорость процесса сначала увеличивается во времени, т.е. наблюдается автоускорение, а затем спадает до нуля из-за исчерпания мономера. Эти эксперименты показывают, что при постполимеризации C_3O_2 активные центры, запасенные при низкотемпературном радиолизе, сохраняются не только в твердом, но и в жидком C_3O_2 .

К сожалению, нет каких-либо экспериментальных данных о природе активных центров, ведущих полимеризацию. Однако можно предположить, что полимеризацию, как и в газовой фазе,⁴⁸ ведут ионы. По-видимому, большое время жизни активных центров, которые сохраняются даже в жидкости, обусловлено следующими причинами. Стабилизированные при твердофазном радиолизе первичные центры в температурной области плавления мономера инициируют его полимеризацию, образуя олигомерные растущие центры. Время жизни таких центров из-за возникших пространственных затруднений резко возрастает, так что даже в жидкости их концентрация оказывается достаточно высокой для обеспечения эффективной полимеризации.

Другой интересной особенностью постполимеризации C_3O_2 является автоускорение процесса при постоянной температуре (см. рис. 6). Это явление необычно хотя бы потому, что число активных центров, заготовленных при предварительном облучении, может только уменьшаться. Наиболее вероятной причиной, вызывающей автоускорение, представляется увеличение скорости инициирования, видимо вследствие разветвления цепной реакции в элементарном акте присоединения мономера. Не конкретизируя механизма разветвления, отметим, что можно рассматривать как материальное, так и энергетическое разветвление. Так или иначе вопрос о механизме автоускорения остается пока открытым.

Таким образом, поиск цепных криохимических процессов полимеризации среди ближайших аналогов формальдегида оказался неудачным. Единственным примером цепного процесса, протекающего вблизи абсолютного нуля температур и демонстрирующего низкотемпературный предел скорости, пока остается полимеризация формальдегида. Следующим логическим шагом было перенесение поисков на цепные реакции других классов соединений.

4. Цианистый водород

Полагают, что жидкая синильная кислота под действием γ -излучения полимеризуется по анионному механизму, образуя сложную смесь азульмовых соединений.⁵² Между тем в космическом пространстве — в гигантских облаках межзвездной пыли, кометах и других галактических структурах — HCN является весьма распространенным молекулярным образованием. Вообще молекулу HCN принято рассматривать как основу предбиологической химической эволюции, поскольку ее превращения есть прямой путь к образованию пуринов, пиримидинов и аминокислот.^{53–57} В работе⁵⁸ было предложено использовать длину цепи цианополиеновых макромолекул, возникающих при конденсации HCN , как внутренние часы для определения возраста межзвездных облаков. Активно развиваются другие астрофизические аспекты химического превращения цианистого водорода.^{59,60}

Представляют интерес химическое поведение этой простой молекулы в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация), и ее роль в «холодной»

химической эволюции Вселенной. Основные результаты серии экспериментов, выполненных в этом направлении в последнее время, приведены ниже.^{61,62}

При охлаждении синильной кислоты до 77 К она переходит в кристаллическое состояние, при ее разогреве наблюдается фазовый переход типа кристалл–кристалл (248 К) и плавление при 260 К ($\Delta H = 2.1 \pm 0.1$ ккал·моль⁻¹).

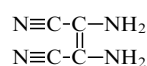
Калориметрические измерения непосредственно в поле γ -излучения при 77 К показали отсутствие заметного тепловыделения, связанного с цепной реакцией полимеризации. При нагревании радиолизованной при 77 К синильной кислоты до комнатной температуры наблюдается образование полимера. Тепловой эффект, связанный с полимеризацией синильной кислоты, регистрируется только в области плавления. Выход полимера, образовавшегося при нагревании до комнатной температуры облученных при 77 К образцов HCN, возрастает с дозой предварительного облучения и достигает 2.5 % для дозы 725 кГр. Интересно, что радиационная полимеризация жидкой HCN при 273 К протекает существенно менее эффективно.

Длительное выдерживание синильной кислоты в запаянных вакуумированных кюветах при комнатной температуре не приводит к каким-либо изменениям ее цвета и образованию полимерных продуктов. В то же время хранение радиолизованных при 77 К образцов HCN при комнатной температуре приводит к изменению цвета (от светло-коричневого до почти черного) и образованию полимерных продуктов. Выход полимера возрастает с увеличением времени выдерживания и через 750 ч достигает 33.5%.

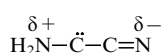
Анализ спектров ИК-поглощения свежеприготовленного полимера показал, что в спектре наряду с полосами поглощения валентных колебаний связи $C \equiv N$ (2100–2200 см⁻¹), которые наблюдаются и в спектре мономера HCN, появляются полосы поглощения в областях 1600–1700 и 1200–1250 см⁻¹, обусловленные, по-видимому, валентными колебаниями связей $C=N$ и $C-N$ соответственно. В процессе выдерживания системы при комнатной температуре наряду с увеличением количества полимерного продукта происходит его структурирование. В спектре ИК-поглощения наблюдается перераспределение интенсивностей полос в областях 1250, 2200 см⁻¹, а также увеличивается фон в области 1700–2200 см⁻¹, но все основные полосы поглощения сохраняются.

Полимер дает синглетный спектр ЭПР, характерный для полисопряженных систем. Электропроводность этого полимера типична для большинства диэлектриков $\sigma = 3 \cdot 10^6$ Ом⁻¹·см⁻¹. Возникновение цвета у полимерного продукта и его изменение (вплоть до черного) в ходе процесса в радикальной схеме превращения можно объяснить как следствие образования цепи сопряжения $-C=N-C=N-$.

Появление игольчатых кристаллов тетрамера синильной кислоты может быть связано⁶³ с образованием промежуточного бирадикала — аминоксианокарбена, димеризация которого и приводит к возникновению тетрамера — 1,2-диаминомалеинодинитрила:



Действительно, фотолиз стеклообразного раствора литиевой соли 1-цианоформамид-*n*-толуолсульфонилгидразона в 2-метилтетрагидрофуране при 77 К приводил к образованию желтого продукта — аминоксианокарбена.⁶⁴ Бирадикал



находится в синглетном состоянии.

Образование заметных количеств тетрамера в наших экспериментах по радиационной полимеризации позволяет предположить реализацию приведенного выше механизма. Видимо, аминоксианокарбен инициирует дальнейшее развитие цепи полимеризации цианистого водорода, приводящее к образованию полимерного продукта.

В первую очередь необходимо было определить, когда возникают кристаллы тетрамера: в ходе размораживания радиолизованной при 77 К синильной кислоты, в твердой фазе или после ее плавления. В этой связи радиолизованный образец твердой HCN помещали в вакуум и при температуре ниже точки плавления (260 К) проводили сублимацию непрореагировавшего мономера. Полученный после такой длительной сублимации остаток (2.5 % от исходной массы) представлял собой смесь полимера и кристаллического тетрамера. Принципиально важно отметить, что эти продукты образовались в твердой фазе.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов, отобранных из остатка, полученного после описанной выше сублимации непрореагировавшего мономера, показал, что кристаллы принадлежат к моноклинной сингонии.⁶⁵ Длины связей и валентные углы в молекуле $(HCN)_4$ имеют стандартные значения. Молекула плоская с локализованными тройными $C \equiv N$ - и двойной $C=C$ -связями, имеет собственную плоскость симметрии. Укороченные межмолекулярные контакты или иные специфические взаимодействия в кристалле отсутствуют.

Таким образом, экспериментально показано, что в матрице твердой синильной кислоты, радиолизованной при 77 К, в процессе ее сублимации наряду с конъюгированным полимером типа $-C=N-C=N-$ образуются кристаллы 1,2-диаминомалеинодинитрила. Эти кристаллы получают при рекомбинации бирадикалов типа аминоксианокарбена, которые стабилизируются в матрице при низкотемпературном радиолизе. При сублимации матрицы вблизи ее точки плавления эти бирадикалы приобретают молекулярную подвижность и рекомбинируют.

В наших экспериментах 1,2-диаминомалеинодинитрил образуется с радиационным выходом $G \approx 2$ молекулы в грамме на 100 эВ поглощенной энергии. Такая величина радиационного выхода типична для продуктов первичного радиационного превращения (например, радикалов). Следовательно, 1,2-диаминомалеинодинитрил не может образовываться в результате последовательных радиационных реакций. Мы предполагаем, что в твердой матрице HCN образует димеры за счет водородных связей $C \equiv N \cdots N$. Первичное радиационное возбуждение этих димеров и приводит к аминоксианокарбену. Так или иначе, факт образования 1,2-диаминомалеинодинитрила в условиях, приближенных к условиям открытого космоса, представляется нам весьма важным, так как это соединение может играть ключевую роль в предбиологическом органическом синтезе, поскольку гидролиз 1,2-диаминомалеинодинитрила приводит к образованию аминокислоты.

Не меньший интерес с точки зрения проблемы холодной химической эволюции вещества в космическом пространстве и образования сложных полимерных макромолекул представляет полимеризация ближайшего аналога HCN — дициана $(CN)_2$. Оказалось, что низкотемпературная радиационная полимеризация $(CN)_2$ протекает менее эффективно, чем цианистого водорода. После облучения $(CN)_2$ при 77 К дозами до 10^3 кГр и последующего его размораживания выход полимера составил всего 0.1 %. Однако проведение полимеризации этого мономера в различных растворителях (спирт, хлористый бутил) приводит к увеличению выхода полимера в несколько раз. Существенное увеличение выхода полимера наблюдалось также при полимеризации HCN в присутствии ацетилена.

III. Стекла

Аморфные тела характеризуются наличием лишь ближнего порядка. Из-за отсутствия дальнего порядка макроскопические свойства аморфных тел не зависят от направления. Однако при достаточно быстром охлаждении может быть получено состояние неравновесной переохлажденной жидкости. Дальнейшее охлаждение этого состояния ниже точки стеклования T_g приводит к образованию неравновесного твердого аморфного состояния, часто называемого стеклом. В действительности переход из переохлажденного жидкого в стеклообразное состояние происходит обычно в узком температурном интервале. Температура стеклования не является термодинамической характеристикой вещества и в зависимости от условий приготовления образца и используемой методики измерения может меняться в достаточно широком интервале. В стеклообразном состоянии частицы способны лишь к колебательным и мелкомасштабным вращательным движениям. Трансляционная подвижность, характерная для жидкого состояния, в стеклообразном состоянии практически полностью утрачивается.

Весьма важен тот факт, что переходы от переохлажденной жидкости к состоянию стекла и обратно (расстекловывание) сопровождаются резким изменением свойств: вязкость изменяется на 10–15 порядков, модуль упругости — в 10–1000 раз, температурный коэффициент расширения — в 10–100 раз и т.д. Наиболее впечатляющим, конечно, является гигантский скачок вязкости в узкой температурной области стеклования. Для химика это означает, что молекулярная подвижность, определяющая динамику химического превращения, резко изменяется в этой области. Характер химического процесса при прохождении области размягчения стекла должен меняться из-за весьма резкого изменения подвижности реагентов. Причем подвижность молекул резко изменяется при очень незначительном изменении температуры (всего на несколько градусов).

При радиолитическом расстекловывании матриц образуются активные частицы радикальной и ионной природы, которые стабилизируются в более или менее глубоких ловушках и могут весьма долго сохранять свою активность. Отсутствие молекулярной подвижности в стекле препятствует взаимной рекомбинации таких стабилизированных радикалов. При разогреве матрицы и расстекловывании происходит резкое возрастание трансляционной подвижности и как следствие этого — рекомбинация накопленных радикалов.

Таким образом, при резком возрастании трансляционной подвижности, которое имеет место в узком температурном интервале при переходе от стекла к переохлажденной жидкости, происходит эффективная рекомбинация относительно малых по размеру радикалов. Точнее сказать рекомбинируют те радикалы, подвижность которых в вязкой переохлажденной жидкости достаточна для их встречи. В системах, в которых высвобождающиеся при расстекловывании радикалы способны инициировать цепную реакцию, наблюдается, как будет показано дальше, эффективное протекание цепного химического процесса.

1. Радикальная полимеризация

Винилацетат может быть получен как в стеклообразном, так и в кристаллическом состояниях. Скорость полимеризации стеклообразного винилацетата в идентичных условиях оказалась на порядок выше, чем кристаллического.⁶⁶ Высокие скорости пострадиационной полимеризации были отмечены для ряда стеклообразных растворов мономеров в парафиновом масле и других образующих стекла растворителях.^{67,68}

Использование калориметрической методики измерений позволило установить, что процесс полимеризации в ряде радиолитических стеклообразных систем протекает при их размораживании в температурной области расстекловывания матрицы.^{69–71}

Остановимся подробнее на исследовании полимеризации в стеклообразной системе акриловая кислота—этанол.⁷²

Установлено, что 17%-ный раствор акриловой кислоты в этаноле при замораживании до 77 К полностью переходит в стеклообразное состояние. В ходе размораживания стекла в калориметре наблюдается переход системы из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое ($T_g \approx 103$ К). При дальнейшем разогреве переохлажденная жидкость переходит в область термодинамически стабильной жидкости (без кристаллизации и последующего плавления). Прямые калориметрические измерения в поле γ -излучения показали, что полимеризация в этой системе при $T \leq T_g$ практически не протекает. На калориметрической кривой сразу после ступеньки расстекловывания наблюдается интенсивное тепловыделение, связанное с полимеризацией акриловой кислоты. Общий выход полимера при этом достигает 80%. Спектры ЭПР, снятые при 108 К, свидетельствуют о переходе мономерных радикалов и радикалов спиртовой матрицы, образовавшихся при радиолитическом расстекловывании, в радикалы растущей полимерной цепи.

Подробный анализ спектров ЭПР этих радикалов и их конформационных превращений осуществлен в работе⁷³. Наряду с зарождением полимерной цепи происходит рекомбинация части мономерных радикалов, и лишь 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. Более поздние исследования динамики полимеризации в этой системе с помощью мессбауэровской спектроскопии подтвердили правильность основных выводов.⁷⁴

Из сказанного выше следует, что в сравнительно узком температурном интервале в области расстекловывания матрицы полимеризационный процесс протекает практически без обрыва цепей. Стабилизированные в стекле в ходе радиолитического расстекловывания радикалы при прохождении области расстекловывания приобретают трансляционную подвижность и начинают рекомбинировать. Одновременно происходит и присоединение радикалов по двойной связи мономера. Образуются n -мерные растущие радикалы, подвижность которых в вязкой переохлажденной жидкости настолько мала, что их встреча и рекомбинация практически не наблюдаются. Между тем подача малых молекул мономера к таким n -мерным растущим центрам происходит легко и наблюдается их безобрывный рост. Эта уникальная ситуация была широко использована в различных полимеризационных процессах.

Метод полимеризации при расстекловывании матрицы был применен для определения основных кинетических параметров (скорость роста, энергия активации) низкотемпературной полимеризации тетрафторэтилена.⁷⁵ Стеклообразующей матрицей служил перфтор-2,4-диметил-3-этилпентен-2. Растворы тетрафторэтилена в этом растворителе при замораживании полностью переходят в стеклообразное состояние. С увеличением концентрации тетрафторэтилена в растворе точка стеклования монотонно смещается в область более низких температур, соответственно снижается температурная область протекания полимеризации.

Было показано, что обрыв цепей происходит при присоединении растущего макрорадикала к двойной связи растворителя, при этом образуется малоактивный стабильный радикал, неспособный к дальнейшему продолжению цепи.⁷⁶

Отметим, что метод постполимеризации при расстекловывании в дальнейшем широко применялся для исследования кинетики и механизма процессов низкотемпературной полимеризации (см., например, работы^{77,78} и цитированную в них литературу, а также^{79–81}). Казалось бы, проведение процесса полимеризации при расстекловывании матрицы должно приводить к образованию полимеров с весьма

большой молекулярной массой. В действительности этого не наблюдается. Можно предположить, что даже при столь низких температурах из-за большого времени взаимного контакта реагентов передача цепи через мономер или растворитель будет играть заметную роль в ограничении длины полимерной цепи. Под передачей цепи здесь имеется в виду, например, реакция отрыва водорода от мономера или растворителя растущим макрорадикалом с образованием инертной макромолекулы и радикала, инициирующего рост новой полимерной цепи.

Действительно, в статье⁸² приведены результаты исследования полимеризации акриламида в стеклообразном растворе акриламида в глицерине. В этой системе реализуются кинетические цепи длиной $\geq 10^7$. Эффективная полимеризация в ходе размораживания протекает в температурном интервале 220–260 К сразу же после размягчения стекла. Причем для инициирования полимеризации в этой системе требуется чрезвычайно малая доза облучения — всего 0.3 Гр. Методом ЭПР было измерено число растущих полимерных радикалов и рассчитан их радиационно-химический выход. Оказалось, что один акт зарождения цепи приводит к превращению более 10 миллионов мономерных молекул.

В ходе полимеризации при расстекловывании спиртовых растворов реакционные способности акриловых и метакриловых производных резко различаются.⁸³ Если при полимеризации в ходе расстекловывания спиртовых растворов акриловой кислоты, ее амида и метилового эфира выход полимера достигает 80%, то для метакриловой кислоты и ее аналогичных производных выход полимера в идентичных условиях не превышает 3–5%. Учитывая, что относительные концентрации растущих полимерных радикалов для всех исследованных мономеров оказались близки, можно сделать вывод, что резкое различие в скоростях полимеризации акриловых и метакриловых производных не связано с различием эффективности инициирования.

На рис. 7 представлены температурные зависимости относительных концентраций радикалов в процессе размораживания радиолитованных стеклообразных растворов. Видно, что для акриловой кислоты и ее производных концентрация растущих полимерных радикалов в некоторой температурной области остается постоянной. Именно в этом температурном интервале происходит эффективная полимеризация акриловой кислоты. В случае метакриловой кислоты и ее производных наблюдается совершенно иная картина. Зарождающиеся n -мерные радикалы обладают достаточной трансляционной подвижностью, не стабилизируются и быстро рекомбинируют. Для выяснения причины столь резкой разницы в скоростях обрыва цепей в процессах

полимеризации акриловой и метакриловой кислот была исследована структура спектров ЭПР, и по сверхтонкому расщеплению на β -протонах определена конформация концевых растущих макрорадикалов. Известно, что основным фактором, обуславливающим низкую трансляционную подвижность макрорадикалов в переохлажденной жидкости является их взаимодействие с молекулами спирта, о чем свидетельствует специфическая неравновесная конформация растущего центра.^{72, 73} Оказалось, что наличие CH_3 -группы вблизи реакционного центра в случае метакриловой кислоты препятствует взаимодействию растущего макрорадикала со спиртовой матрицей, сохраняя тем самым его подвижность. В этом, видимо, и заключается главная причина столь резкого различия скоростей полимеризации акриловых и метакриловых мономеров при расстекловывании их спиртовых растворов.

Итак, в отличие от обычной жидкофазной полимеризации для полимеризации при расстекловывании наблюдается резкое различие полимеризационных способностей акриловых и метакриловых мономеров, что связано с более сильным взаимодействием растущих акриловых макрорадикалов со средой. Такое различие реакционных способностей акриловых и метакриловых мономеров проявляется лишь в области достаточно низких температур.

2. Ионная полимеризация

Изменение физических свойств матрицы при переходе через область расстекловывания не может не отразиться и на динамике процесса развития полимерной цепи по катионному или анионному механизму, поскольку при низкотемпературном радиолитизе в стеклах стабилизируются не только радикалы, но и захваченные электроны и дырки, т.е. реализация процесса полимеризации по ионному механизму представляется столь же вероятной, как и по радикальному. В низкотемпературной области возрастает время жизни ионов, а примесная вода выделяется в собственную кристаллическую фазу и не ингибирует полимеризацию. Таким образом, можно предположить, что в режиме постполимеризации при расстекловывании матрицы не потребуются специальные методы осушки мономера и растворителя.

В качестве объекта для изучения низкотемпературной ионной полимеризации был выбран цикlopentadiен. Выбор цикlopentadiена был обусловлен тем, что ранее⁸⁴ наблюдалась его катионная полимеризация под действием γ -излучения. Стеклообразующей матрицей служил хлористый бутил, в котором хорошо стабилизируются возникающие при радиолитизе катионные центры. При быстром охлаждении растворы

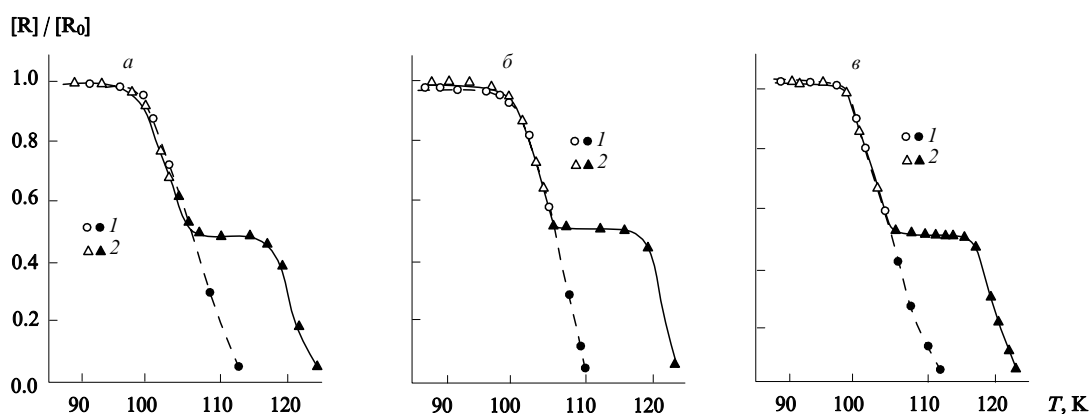


Рис. 7. Изменение относительной концентрации радикалов в ходе размораживания радиолитованных стеклообразных растворов.

a — метакриловая (1) и акриловая (2) кислоты; b — метакриламид (1) и акриламид (2); v — метилловые эфиры метакриловой (1) и акриловой (2) кислот. Темные точки — растущие n -мерные радикалы. Начальная концентрация радикалов — $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

циклопентадиена в хлористом бутиле полностью переходят в стеклообразное состояние. При 97 К стекло переходит в вязкую переохлажденную жидкость, которая в ходе разогрева кристаллизуется, а затем плавится при 140 К. Разогрев γ -облученного при 77 К стеклообразного раствора циклопентадиена в хлористом бутиле приводит к эффективной полимеризации мономера.^{85,86} Тепловыделение, связанное с полимеризацией циклопентадиена, наблюдается в узкой температурной области сразу же после перехода системы из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое. При кристаллизации и плавлении системы полимеризация не происходит. Выход полимера возрастает с ростом дозы предварительного облучения и достигает предельного значения при весьма малых дозах (~ 30 кГр), что характерно для накопления стабилизированных центров ионной природы в ходе низкотемпературного радиолиза.

Известно, что окись этилена легко полимеризуется с раскрытием эпоксидного цикла по катионному или анионному механизму в присутствии большого числа различных катализаторов. Однако эпоксидный цикл оказался весьма устойчивым к действию излучений высокой энергии. Попытки проведения радиационной полимеризации окиси этилена в твердой и жидкой фазах оказались неудачными.⁸⁷ Осуществить эффективную полимеризацию окиси этилена при радиационном иницировании удалось, лишь используя режим постполимеризации при расстекловывании матрицы хлористого бутила.^{86,88} В отличие от кристаллического мономера нагревание γ -облученных при 77 К стеклообразных растворов окиси этилена в хлористом бутиле приводит к эффективной полимеризации. Тепловыделение, связанное с постполимеризацией окиси этилена, наблюдается в температурной области размягчения стекла (~ 96 К).

Были получены следующие доказательства катионного механизма полимеризации окиси этилена при расстекловывании матрицы: 1) оптическое отбеливание радиализованных образцов приводит к резкому подавлению процесса постполимеризации; 2) добавки небольших количеств этанола или пиридина (типичные катионные ингибиторы) полностью ингибируют постполимеризацию; 3) добавки гидрохинона (типичного ингибитора радикальной полимеризации) в исходный раствор не влияют на ход процесса постполимеризации при расстекловывании.

Таким образом, использование метода постполимеризации при расстекловывании матрицы позволяет провести эффективную катионную полимеризацию. Особенностью этого процесса является отсутствие каких-либо специальных требований к осушке мономера и растворителя.

3. Сополимеризация

При проведении сополимеризации в жидкой и газовой фазах состав сополимера определяется реакционной способностью сомономеров (однородный сополимер получается лишь на начальной стадии полимеризации). По мере расходования более активного мономера получающийся сополимер, как правило, начинает обогащаться менее реакционноспособным мономером, и полимерные цепи приобретают неоднородный состав.

Особенностью переохлажденного жидкого состояния, получающегося после расстекловывания матрицы, является его сравнительно высокая вязкость. В такой высоковязкой системе время взаимного контакта реагирующих частиц много больше, чем в газовой и жидкой фазах. Поэтому следовало ожидать, что состав сополимера, получающегося в таких условиях, можно будет регулировать, изменяя состав исходной смеси мономеров, и получать однородный сополимер при любых глубинах конверсии.

Сополимеризацию при расстекловывании в системах мономер–комплексообразователь исследовали в работах^{89–93}, а в отсутствие комплексообразования — в

работе⁹⁴. Экспериментально показано, что проведение сополимеризации в переохлажденной вязкой жидкости позволяет получать однородные сополимеры и управлять их составом. Можно надеяться, что увеличение времени контакта реагентов в переохлажденной жидкости позволит вовлечь в сополимеризацию соединения, которые обычно не рассматривают как сомомеры. В этой связи было интересно рассмотреть сополимеризацию ацетона с акриловой кислотой.⁹⁵ При медленном размораживании в калориметре облученного при 77 К стеклообразного раствора акриловой кислоты в ацетоне сразу же после перехода системы в переохлажденную жидкость (110 К) наблюдалось тепловыделение, связанное с сополимеризацией.

В разбавленных ацетоновых растворах акриловой кислоты выход выделенного полимера достигал 250% в расчете на акриловую кислоту. Следовательно, полимерный продукт содержал две молекулы ацетона на одну молекулу акриловой кислоты. Анализ различных механизмов вхождения ацетона в полимерный продукт показал, что наиболее вероятной является сополимеризация акриловой кислоты с енольной формой ацетона.

Итак, специфика переохлажденного жидкого состояния, проявляющаяся в существенном увеличении времени контакта реагентов, приводит к радикальному изменению представлений о реакционной способности сомономеров.

4. Прививочная полимеризация

В качестве стеклующейся матрицы могут быть использованы не только низкомолекулярные соединения, но и полимеры. Использование метода прививки при расстекловывании полимерной матрицы оказалось эффективным для таких легкополимеризующихся мономеров, как тетрафторэтилен.^{96,97} Обычные методы совместного радиолиза мономера и полимера для осуществления прививочной полимеризации затруднены, поскольку в этих условиях доминирующим процессом становится гомополимеризация мономера.

IV. Другие метастабильные системы

Большой цикл исследований был проведен и для других метастабильных твердых систем. В 1959 г. была осуществлена низкотемпературная полимеризация различных мономеров путем конденсации мономера и инициатора на охлажденную поверхность (метод молекулярных пучков).^{98–100} В качестве инициаторов использовались пары металлов (магний, калий, натрий), некоторые оксиды и соли. В их присутствии акриламид, стирол, акрилонитрил, метилметакрилат и ряд других мономеров полимеризовались с высокими скоростями. Низкотемпературная полимеризация протекала в основном вблизи фазовых переходов, когда достигалась необходимая подвижность молекул. Результаты этих работ обобщены в обзоре¹⁰⁰.

В последнее время метод молекулярных пучков был успешно применен для низкотемпературной (77 К) полимеризации замороженных соконденсатов, иницированной локальным механическим воздействием.^{101–109} Изучена реакция полимеризации циклопентадиена и стирола в присутствии TiCl_4 . Локальное механическое воздействие на молекулярные смеси мономера и инициатора осуществляли ударом стальной иглы с помощью электромагнитной пушки. После нанесения механического удара наблюдалось быстрое распространение реакции полимеризации по образцу при низких температурах. Показана зависимость механических напряжений в низкотемпературных соконденсатах мономера и инициатора от условий формирования образцов и их роль в иницировании быстрой полимеризации. Подробнее эти явления будут рассмотрены ниже.

В цикле работ^{105–109} для исследования полимеризации и поликонденсации при низких температурах использовали фотоиницирование. Данный способ требует, как правило, применения фотосенсибилизаторов; получающиеся при этом системы обычно гетерогенны. Показано, что в некоторых системах (производные коричной кислоты и антрацен в качестве сенсибилизатора) скорость присоединения при низких температурах перестает зависеть от температуры и полимеризация протекает безактивационно вплоть до 4.2 К.

Были изучены реакции фотосенсибилизированной цепной полимеризации акрилонитрила, формальдегида, ксилилена при низких температурах. В качестве сенсибилизаторов использовали *N,N'*-тетраметил-*n*-фенилендиамин и β -нафтол, а образцы готовили совместной конденсацией в вакууме мономера и сенсибилизатора на оптическую подложку. Эти реакции протекают за счет прямого превращения части энергии излучения в энергию движения частиц по координате реакции. Кроме того, предполагается что часть химической энергии превращается в механические напряжения, которые при определенной структуре твердой системы вызывают сближение реагирующих частиц и рост цепей при столь низких температурах.

В этом же цикле работ сообщается о полимеризации при температурах намного ниже точки стеклования, причем реакции отличаются высоким выходом полимера.

V. Автоволны

Механическая энергия упругого деформирования твердого тела в момент его разрушения концентрируется в области, непосредственно прилегающей ко вновь образующейся поверхности. Известно, что этот процесс трансформации энергии обуславливает существенные изменения физико-химических свойств вещества на свежееобразованной поверхности по сравнению с объемными свойствами.¹¹⁰

Хрупкое разрушение сопровождается такими явлениями, как эмиссия электронов и ионов, люминесценция, образование радикалов, резкое ускорение процессов переноса на сколах. Представлялось вероятным, что перевод процесса из гомогенного режима в существенно гетерогенный путем хрупкого разрушения образца будет включать неравновесный механизм передачи энергии к ранее стабилизированным в твердой матрице активным центрам и инициировать химическое превращение при низких температурах.

Изложенные выше представления стимулировали изучение чувствительности твердофазных процессов к вносимым или самопроизвольно возникающим локальным возмущениям. В результате проведенных исследований были обнаружены автоволновые высокоинтенсивные режимы низкотемпературных твердофазных превращений. Основные выводы обобщены в обзорах^{111, 112}. Ниже мы проследим логику развития этих исследований.

Объектами исследования явились такие системы, в которых при температурах радиолиза 77 и 4.2 К в твердом состоянии невозможно спонтанное развитие цепей превращения, причем первой задачей было выяснение активирующей роли хрупкого разрушения системы. Удалось показать, что образование первичной трещины играет роль спускового устройства, включающего механизм положительной обратной связи, обеспечивающий самоподдерживающийся режим процесса. Предложен следующий механизм самоактивации. Возникающая на поверхностях сколов и в прилегающих к ним областях химическая реакция нарушает монолитность неохваченных реакцией участков твердой матрицы, подготавливая тем самым следующий слой для реакции. Такое нарушение монолитности может происходить, например, вследствие возникновения в ходе реакции температурных или плотностных градиентов, которые создают напряжения, разрушающие образец.

Известно, что для систем, описываемых нелинейными, разветвленно-цепными моделями, характерны автоволновые явления. Автоволновые режимы превращения должны возникать в образцах достаточной протяженности в ответ на локально внесенное возмущение. В первых же экспериментах¹¹³ при создании локального скола удалось инициировать процесс самопроизвольного распространения волны реакции по образцу. Структура бегущего фронта криохимической реакции оказалась совершенно нетипичной для процессов классического теплового самораспространения.

Качественная картина распространения волны представлялась как движение по твердому образцу узкой зоны, сильно иссеченной развитой сетью свежееобразованных трещин. Химическая реакция возникает именно в этой зоне на поверхности трещин (или вблизи ее) и, в свою очередь, создает условия для продолжения разрушения в соседнем слое твердой матрицы. Такое послынное диспергирование образца вызывается бегущим полем напряжения. Это напряжение может быть обусловлено, как уже говорилось, либо различием плотностей исходных и конечных продуктов (изотермический механизм), либо возникновением в образце за счет экзотермичности реакции «крутых» температурных градиентов (неизотермический механизм). Естественно, что оба фактора могут действовать и одновременно.

Выполненный круг исследований свидетельствует о распространенности автоволновых явлений в криохимических превращениях твердого тела и об идентичности их физического механизма в широком кругу химических систем. Это дало основание предполагать, что автоволновые режимы превращения могут оказаться полезными при создании новых нетрадиционных химических технологий. Действительно, основные технологические задачи (активация химической системы, подвод энергии и смешение реагентов) решаются комплексно за счет использования энергии химического превращения автоволновых химических процессов. Весьма привлекательным является и реализация при низких температурах в автоволновом режиме рекордных скоростей химического превращения.

1. Ацетальдегид

В поликристаллическом ацетальдегиде уже при 4.2–77 К реализуется автоволновой режим полимеризации. В работе¹¹⁴ изучены его основные характеристики. Волну полимеризации в кристаллическом мономере наблюдали в массивных (цилиндрических) и тонкопленочных образцах, погруженных как в азотную, так и в гелиевую ванны. При этом волна превращения возбуждалась в ответ на локальное хрупкое разрушение замороженного ацетальдегида.

Распространение фронта полимеризации в твердом радиолизованном ацетальдегиде при относительно высоких температурах 117–147 К, близких к температуре плавления мономера (150 К), наблюдали с помощью термографии и кино съемки.⁴³ Это явление интерпретировали в рамках классического теплового механизма горения. Скорость распространения фронта реакции при этих температурах для доз предварительного облучения 5–100 кГр составляла 1–3 см·с⁻¹.

Развитие представлений об автоволновых процессах дало возможность проанализировать особенности реакции полимеризации ацетальдегида на новом качественном уровне. Ацетальдегид представляет особый интерес в связи с двумя факторами. Во-первых, автоволновой режим полимеризации ацетальдегида — это пример возникновения криохимической волны в однокомпонентной системе. Во-вторых, указанная реакция характеризуется тепловым эффектом, почти на порядок меньшим, чем в ранее изученных системах. Это создало предпосылки для развития представлений о роли изотермического и неизотермического механизмов и об их взаимодействии в автоволновом процессе.

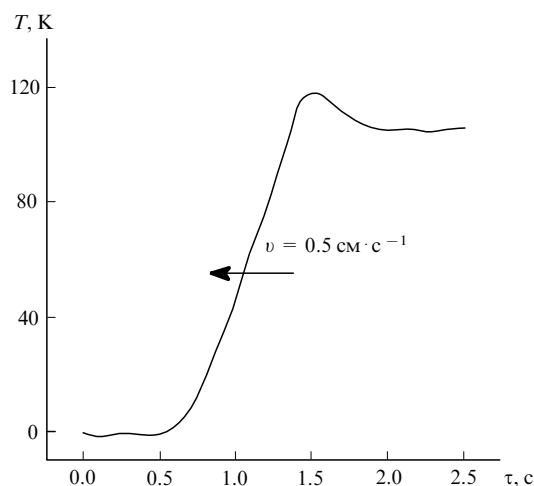


Рис. 8. Временная зависимость температурного профиля бегущей волны полимеризации ацетальдегида при 4.2 К. Доза предварительного γ -облучения 700 кГр.

При прохождении автоволны по образцу в гелиевой ванне максимальная температура во фронте не превышала 130 К, т.е. была существенно ниже температуры плавления мономера (рис. 8). Таким образом, здесь имеются все условия для анализа изменений в структуре и фазовом состоянии кристаллического образца, вызванных прохождением по нему механохимической криоволны. Согласно развшиваемым представлениям, фронт химической реакции представляет собой движущуюся по твердому реагенту зону механического диспергирования. Можно предположить, что в результате прохождения такой волны по образцу происходит его диспергирование.

Данная гипотеза была проверена с помощью калориметрического анализа. Для проведения такого анализа образцы ацетальдегида после прохождения по нему автоволны (в жидком гелии) переносили в ванну с жидким азотом и затем разрезали на несколько частей. Каждую из частей отдельно помещали в калориметр при 77 К и снимали для нее калориметрическую кривую размораживания. Оказалось, что после прохождения волны в образце отсутствовала кристаллическая фаза. В калориметрических экспериментах фиксировался только скачок теплоемкости, сопровождающий расстекловывание, а сигнал, отвечающий тепловому эффекту плавления, отсутствовал. При проведении процесса не в автоволновом режиме, а в режиме медленного прогрева всего образца в калориметре (без хрупкого разрушения, инициирующего автоволну) непрореагировавший мономер сохранял свою кристалличность. Таким образом, действительно, прохождение механохимической волны по кристаллическому образцу приводит к его аморфизации.

Скорость распространения автоволны зависит от дозы предварительного γ -облучения. Так же, как и в ранее изученных системах,¹¹¹ имеется критическая доза, необходимая для осуществления автоволнового режима. Величина этой дозы возрастает с понижением температуры термостата с 77 до 4.2 К. Для образцов, погруженных в жидкий азот, скорость распространения волны полимеризации линейно возрастает с дозой облучения. Логично предположить, что увеличение скорости распространения волны с ростом дозы облучения связано с увеличением концентрации активных центров. Однако накопление парамагнитных центров (ион-радикалов и радикалов) в ходе радиолита при 77 К поликристаллического ацетальдегида происходит линейно только в области малых доз — всего до ~ 50 кГр, а затем замедляется, и после достижения ~ 650 кГр стабилизированные активные центры вообще перестают накапливаться.

Чистый ацетальдегид даже при быстром охлаждении не удается перевести в стеклообразное состояние, поэтому полимеризация его в стеклообразном состоянии не исследовалась. В работе¹¹⁵ была изучена полимеризация твердого стеклообразного раствора ацетальдегида в хлористом бутиле. Локальное хрупкое разрушение возбуждало автоволновой режим полимеризации. Основные параметры процесса автоволновой полимеризации в поликристаллической и стеклообразной матрицах совпали лишь качественно. Количественно же критическая доза предварительного γ -облучения, выше которой удается реализовать автоволну в стекле, составляет 60 кГр, в то время как в кристаллическом ацетальдегиде она превышает 300 кГр.

2. Циклопентадиен

При феноменологическом описании рассмотренных выше автоволновых процессов природа активных центров, возникающих при хрупком разрушении системы, не конкретизировалась. Поскольку большинство криохимических автоволн наблюдалось для типичных радикальных цепных реакций, представляло интерес реализовать автоволновой режим для типичной ионной цепной реакции.

Циклопентадиен полимеризуется лишь по ионному механизму, поэтому он и был выбран для исследования особенностей автоволновых режимов такого типа криохимических реакций.¹¹⁶ Следует отметить, что «взрывную» реакцию полимеризации циклопентадиена наблюдали в пленках, полученных путем их намораживания из молекулярных пучков мономера и катализатора (TiCl_4), после укола пленки металлической иглой при 77 К.¹⁰¹

Раствор циклопентадиена в хлористом бутиле при быстром охлаждении до 77 К переходит в стеклообразное состояние. При локальном хрупком разрушении радиолитованного образца, погруженного в жидкий азот, начинается реакция полимеризации, распространяющаяся по образцу в виде автоволны. Скорость движения волны полимеризации и форма температурного профиля волны существенно зависят от дозы предварительного облучения. С увеличением дозы возрастает скорость волны, а температурный профиль волны становится все более резким.

Скорость движения волны полимеризации растет линейно с увеличением дозы предварительного облучения вплоть до 1200 кГр. Такой характер зависимости скорости движения волны, очевидно, не связан с динамикой накопления активных центров катионной природы, поскольку их накопление прекращается при существенно меньших дозах.

Молекулярная масса и выход полициклопентадиена, полученного в автоволновом режиме, больше, чем при термоактивированной постполимеризации. Последнее обстоятельство может оказаться полезным при отработке технологических режимов синтеза полимеров.

VI. Колебания скорости реакции

Колебания скорости реакции — необычное для классических представлений о природе химического процесса явление. Исследованием его механизма занимаются в настоящее время многие ученые.^{117–122}

С автоколебаниями скорости криохимических превращений мы впервые столкнулись при исследовании твердофазного радиационного гидробромирования этилена.¹²³ Пострадиационный процесс (например, полимеризация), протекающий в режиме сканирования температуры термостата, инициируется постепенно высвобождающимися при повышении температуры матрицы активными центрами. Определенное количество стабилизированных в матрице активных центров создается при γ -облучении. Облучение происходит при достаточно низкой температуре, образующиеся центры стабилизируются в матрице и реакцию не

инициируют. Лишь при повышении температуры среды активные центры высвобождаются и инициируют химическое превращение.

Рассмотрим реализацию автоколебательных режимов низкотемпературных радиационно-иницированных цепных химических реакций, имеющих термокинетический характер.^{123–128} Для реакций, протекающих в изотермических условиях, механизм обратной связи, необходимый для возникновения колебаний скорости, создается лишь химическим автокатализом. Для цепных экзотермических реакций роль обратной связи при определенных условиях может играть выделяющееся тепло. Тепловыделение может приводить к повышению температуры среды, а следовательно, и скорости химического превращения. Таким образом, тепловыделение может выполнять функцию, аналогичную автокатализу.

Криохимические превращения обуславливают возникновение термокинетических колебаний: дефектность твердых матриц, их низкие теплоемкости способствуют появлению неравномерностей температурного поля. Термокинетические модели автоколебаний скорости химических реакций рассматривались И.Е.Сальниковым^{129, 130}, а подробное описание таких режимов реакций можно найти в монографиях.^{117, 121, 122} Рассмотрим некоторые примеры автоколебательных режимов криохимических превращений в стеклообразных и кристаллических матрицах.

В качестве иллюстрации приведем результаты исследования полимеризации кристаллического гептилакрилата. Процесс протекает в ходе нагревания образцов, радиолитизированных γ -лучами при 77 К, как в автоколебательном, так и в обычном режимах. При быстром охлаждении гептилакрилата до 77 К мономер полностью переходит в стеклообразное состояние. Нагревание таких образцов в калориметре позволяет наблюдать переход из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое (~ 138 К), затем кристаллизацию переохлажденной жидкости в температурном интервале 140–205 К и плавление кристаллов мономера при 205–210 К. Однако если сначала провести отжиг мономера при 205 К и затем охладить его до 77 К, то гептилакрилат полностью переходит в кристаллическое состояние. На калориметрической кривой нагревания таких образцов наблюдается лишь эндотермический пик плавления мономера при 208 К (рис. 9). Именно в таких образцах и исследовался процесс постполимеризации.

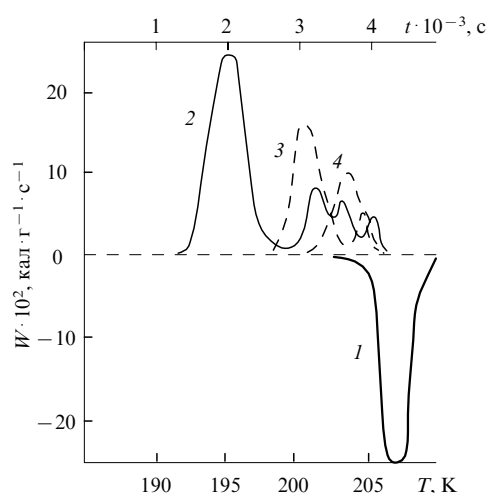


Рис. 9. Калориметрическая кривая размораживания необлученного гептилакрилата (1) и изменение скорости тепловыделения при нагревании γ -облученного при 77 К гептилакрилата дозой 100 (2), 17,5 (3) и 5 (4) кГр.

Для накопления активных центров полимеризации мономер облучали γ -лучами при 77 К дозой 5–100 кГр. Калориметрические кривые нагревания предварительно облученных образцов представлены на рис. 9 (кривые 2–4). Реакция полимеризации, регистрируемая по тепловыделению, начинается при температурах ниже температуры плавления мономера на 15–20 К, когда молекулы приобретают трансляционную подвижность.

Скорость полимеризации имеет резкую температурную зависимость на начальном участке и быстро достигает максимального значения. Затем наблюдается резкое уменьшение и снова возрастание скорости процесса. В итоге реализуется несколько периодов ускорения и замедления. Колебания скорости реакции имеют затухающий характер. Увеличение дозы предварительного облучения приводит к смещению начала процесса в область более низких температур и увеличению амплитуды колебаний скорости (сравните кривые 2 и 3 на рис. 9). При достаточно малой дозе предварительного облучения колебаний скорости постполимеризации уже не наблюдается (кривая 4). Предложенная в работе¹²⁵ математическая модель процесса постполимеризации позволяет качественно объяснить наблюдаемые закономерности протекания реакции полимеризации кристаллического гептилакрилата.

Колебательные режимы низкотемпературных радиационно-иницированных цепных реакций наблюдались и для полимеризации при расстекловывании матрицы. В качестве примера рассмотрим различные режимы пострадиационной полимеризации ацетальдегида в стеклообразной матрице хлористого бутила.

Раствор ацетальдегида в хлористом бутиле при охлаждении до 77 К полностью переходит в стеклообразное состояние. При нагревании такой системы в калориметре в температурном интервале 94–97 К наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденное жидкое, далее происходит ее кристаллизация (112–115 К), а затем плавление (145 К). При нагревании этой же системы, предварительно облученной γ -лучами при 77 К, в области расстекловывания наблюдается тепловыделение, обусловленное постполимеризацией ацетальдегида. В зависимости от условий отвода тепла из калориметрической кюветы возможны различные режимы процесса.

Полимеризация может протекать в отсутствие заметных перегревов вещества в кювете относительно блока калориметра (стационарный режим). Для реализации этого режима необходимо создать достаточно интенсивный теплоотвод из кюветы. Экспериментально это удается осуществить, изменив ряд параметров. Необходимо уменьшить скорость нагрева образца; улучшить условия теплоотвода, увеличив отношение поверхности образца к его объему (уменьшив массу исходной навески); уменьшить дозы предварительного облучения, что приведет к снижению концентрации стабилизированных активных центров в системе, т.е. к снижению скорости тепловыделения за счет реакции полимеризации.

В ходе разогрева образца в отсутствие заметных перегревов вещества в кювете скорость постполимеризации ацетальдегида возрастает с ростом температуры, достигает максимума и плавно спадает из-за выработки мономера и активных центров реакции, запасенных в ходе предварительного радиолитиза (рис. 10, кривая 1). При этом начальный участок калориметрической кривой хорошо спрямляется в аррениусовских координатах (энергия активации составляет 6 ккал·моль⁻¹).

Другой крайний случай — режим теплового взрыва. Он наблюдается при ухудшении условий теплоотвода из кюветы: увеличение массы вещества в кювете, скорости нагрева образца и дозы предварительного облучения (рис. 10, кривая 3).

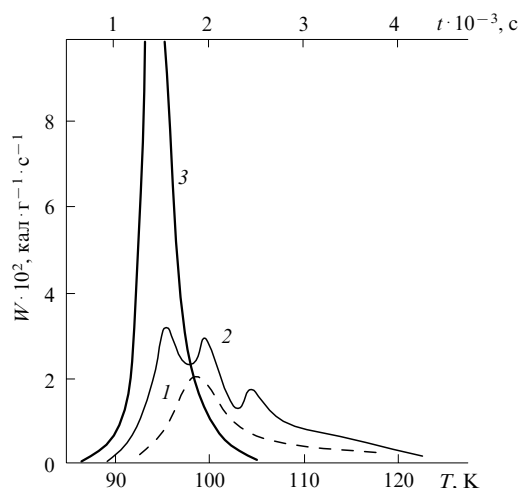


Рис. 10. Изменение скорости тепловыделения в области расстекловывания при постполимеризации ацетальдегида (АА) в матрице хлористого бутила (ХБ) в образцах 0.097 г АА + 0.367 г ХБ (1); 0.138 г АА + 0.549 г ХБ (2); 0.175 г АА + 0.672 г ХБ (3). Доза предварительного γ -облучения при 77 К 120 (1, 2) и 300 кГр (3). T — температура блока калориметра.

В условиях умеренного теплоотвода был зарегистрирован колебательный режим процесса — на опыте наблюдалось несколько циклов возрастания и уменьшения скорости реакции (рис. 10, кривая 2).

Таким образом, в зависимости от условий проведения реакции реализуются различные режимы процесса: стационарный (в отсутствие заметных перегревов вещества в образце), тепловой взрыв и осциллирующий режим. Анализ экспериментальных данных приводит к выводу о том, что и в системе ацетальдегид–хлористый бутил осцилляции скорости связаны с изложенным выше термокинетическим механизмом. В качестве оценок границ области существования колебательных режимов можно привести следующие: 1) $T_i < T_c < T_i + \Delta T$, где T_c — температура перегрева реакционной смеси в режиме осцилляций в кювете относительно температуры термостата T_i , ΔT — предвзрывной разогрев ($\Delta T = RT^2/E$); 2) $\tau > n\tau_{os}$, где τ — среднее время жизни активных центров ($\tau = 1/k$ — в случае мономолекулярного обрыва цепей и $\tau = 1/k_o R_o$ — в случае бимолекулярного обрыва, k_o — константа скорости реакции обрыва, R_o — начальная концентрация активных центров полимеризации), τ_{os} — период колебаний, n — число колебательных циклов. В случае стационарного протекания реакции (отсутствие заметных перегревов в образце) растущие макрорадикалы в области температур 110–120 К не рекомбинируют; происходит лишь рост полимерных цепей (рис. 11, кривая 1). При нарушении квазиизотермического режима и возникновении колебаний скорости постполимеризации растущие макрорадикалы гибнут (рис. 11, кривая 2). При больших скоростях разогрева системы (~ 600 град·мин $^{-1}$) растущие полимерные цепи вообще не образуются из-за гибели активных центров на ранней стадии процесса.

Различные режимы проведения химических превращений представляют интерес в связи с возможностью повышения селективности сложных процессов и расширением технологических способов управления криохимическим синтезом. Обычно тепловая нестабильность, возникающая при работе химических реакторов, — нежелательное явление, ведущее к понижению качества продукции и возможным авариям. Понимание механизма процесса позволяет подавить автоколебания и поддержать стационарный режим. Однако колебательные режимы могут оказаться и выгодными, — они дают существенно больший средний выход продукта, чем стационарные режимы. Такие преимущества особенно ярко

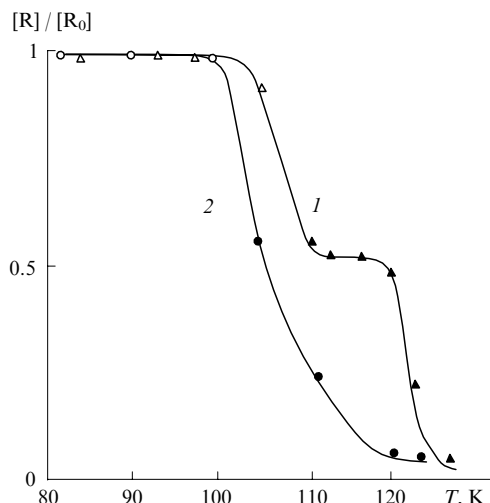


Рис. 11. Изменение относительной концентрации радикалов в ходе разогрева для 17%-ных растворов акриловой кислоты в этаноле, облученных при 77 К дозами 20 (1) и 50 кГр (2). Скорости нагрева образцов 0.2 (1) и 0.5 (2) град·мин $^{-1}$. Темные точки относятся к концентрации растущих полимерных цепей.

проявляются, когда целевой продукт — промежуточное соединение в сложном цепном химическом превращении.¹³¹

В качестве примера влияния различных режимов протекания реакции на свойства конечного продукта рассмотрим радиационную низкотемпературную полимеризацию 1,3-бис(диметиламино)изопропилметакрилата.¹³² В зависимости от условий отвода тепла из реакционного объема были реализованы различные режимы протекания процесса полимеризации при расстекловывании матрицы: стационарный, колебательный и тепловой взрыв.

В случае автоколебательного режима постполимеризации с увеличением дозы предварительного облучения от 10 до 118 кГр средневесовая молекулярная масса полимера уменьшается от $2.8 \cdot 10^6$ до $1.4 \cdot 10^6$. В случае стационарного режима молекулярная масса уменьшается от $1.5 \cdot 10^6$ до $0.3 \cdot 10^6$. Большая молекулярная масса полимера, получаемого в колебательном режиме, очевидно, обусловлена тем, что при локальных перегревах повышается подвижность растущих полимерных цепей и, как следствие, преобладает их бимолекулярный обрыв.

В режиме теплового взрыва получают полимеры с иной надмолекулярной структурой, которая характеризуется наличием микрогетерогенности.¹³² Более подробный анализ полимерных продуктов, полученных в этой серии исследований, показал, что появление нестационарности в процессе низкотемпературной полимеризации (колебательный режим и тепловой взрыв) приводит к уширению молекулярно-массового распределения полимера в сторону высоких молекулярных масс.

Литература

1. Н.Н.Семенов. *Химия и технология полимеров*, (7/8), 196 (1960)
2. Э.И.Адилович. *Докл. АН СССР*, **136**, 117 (1961)
3. М. Magat. *Polymer*, **3**, 449 (1962)
4. A. Chapiro. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **4**, 1551 (1964)
5. В.А.Каргин, В.А.Кабанов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **9**, 602 (1964)
6. В.И.Гольдманский, Н.С.Ениколопан. В кн. *Радиационная химия полимеров*. Наука, Москва, 1966. С. 7
7. А.Д.Абкин, А.П.Шейнкер, Г.Н.Герасимов. В кн. *Радиационная химия полимеров*. Наука, Москва, 1973. С. 7
8. В.И.Гольдманский. *Успехи химии*, **44**, 2121 (1975)

9. А.М.Каплан, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **190**, 1387 (1970)
10. А.И.Михайлов, А.И.Большаков, Я.С.Лебедев, В.И.Гольданский. *Физика твердого тела*, **14**, 1172 (1972)
11. Д.П.Кирюхин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 2115 (1972)
12. В.И.Гольданский, Л.И.Трахтенберг, В.Н.Флеров. В кн. *Туннельные явления в химической физике*. Наука, Москва, 1986. С. 296
13. М.Я.Овчинникова. *Chem. Phys.*, **36**, 85 (1979)
14. V.A.Benderskii, V.I.Goldanskii, A.A.Ovchinnikov. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 492 (1980)
15. L.I.Trakhtenberg, V.L.Klochikhin, S.Ya.Pshezhetsky. *Chem. Phys.*, **59**, 191 (1981); **69**, 121 (1982)
16. C.Chachaty, M.Magat, L.Ter-Minasian. *J. Polym. Sci.*, **48**, 139 (1960)
17. C.Chachaty. *Theses*. Paris, 1962
18. I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii, N.S.Enikolopian, S.F.Terekhova, G.M.Trofimova. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **4**, 909 (1963)
19. Д.П.Кирюхин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Высокомолекулярные соединения*, **12B**, 491 (1970)
20. Д.П.Кирюхин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **199**, 857 (1971)
21. Д.П.Кирюхин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **206**, 147 (1972)
22. Д.П.Кирюхин, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **211**, 632 (1973)
23. В.И.Гольданский, М.Д.Франк-Каменецкий, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **211**, 133 (1973)
24. V.I.Goldanskii, M.D.Frank-Kamenetskii, I.M.Barkalov. *Science*, **182**, 1344 (1973)
25. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Высокомолекулярные соединения*, **16B**, 565 (1974)
26. В.И.Гольданский, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **8**, 279 (1974)
27. Н.С.Ениколопан, С.А.Вольфсон. *Химия и технология формальдегида*. Химия, Москва, 1968
28. В.П.Рошупкин, Т.К.Гончаров, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **222**, 396 (1975)
29. В.П.Рошупкин, Н.С.Андреева, Т.К.Гончаров. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 477 (1972)
30. В.П.Рошупкин, Ю.Н.Смирнов, Т.К.Гончаров, В.П.Волков, Б.А.Розенберг, Н.С.Ениколопан. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 1152 (1974)
31. Л.В.Бабарэ, Т.К.Гончаров, А.Н.Дремин, В.П.Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения*, **16A**, 969 (1974)
32. V.Zamboni, G.Zerbi. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Symp.*, **7**, 153 (1964)
33. G.Adler, R.Baysal. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **9**, 361 (1969)
34. В.Е.Шкловер, Н.Г.Бокий, Ю.Т.Стручков. *Успехи химии*, **46**, 1268 (1977)
35. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **241**, 134 (1978)
36. Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Хим. физика*, **3**, 176 (1984)
37. С.М.Долотов, О.А.Южакова, Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **22B**, 575 (1980)
38. E.S.Mansueto, C.Y.Ju, C.A.Wight. *J. Phys. Chem.*, **93**, 2143 (1989)
39. E.S.Mansueto, C.A.Wight. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1900 (1989)
40. Е.Я.Мисочко, В.А.Бендерский, В.И.Гольданский, В.В.Кононихина. *Докл. АН СССР*, **316**, 403 (1991)
41. M.S.Travers. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 246 (1936)
42. M.Letort. *C. R. Acad. Sci.*, **202**, 767 (1936)
43. В.С.Пшежецкий, В.И.Тупиков. В кн. *Гетероцепные высокомолекулярные соединения*. Наука, Москва, 1964. С. 220
44. D.P.Kiryukhin, I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii. *Eur. Polym. J.*, **10**, 309 (1974)
45. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.П.Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения*, **20B**, 550 (1978)
46. Дж.Фурукава, Т.Саегуса. *Полимеризация альдегидов и окисей*. Мир, Москва, 1965
47. R.N.Smith. *Inorg. Chem.*, **2**, 829 (1963)
48. A.R.Blake, K.E.Hodgson. *J. Chem. Soc., A*, 533 (1966)
49. R.N.Smith, R.A.Smith, D.A.Yonng. *Inorg. Chem.*, **5**, 145 (1966)
50. Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Высокомолекулярные соединения*, **18A**, 759 (1976)
51. I.M.Barkalov, I.P.Kim, A.I.Mikhailov, D.P.Kiryukhin. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1551 (1980)
52. D.Hummel, O.Janssen. *Z. Chem.*, **31**, 111 (1962)
53. M.Calvin. *Chemical Evolution*. Oxford Univ. Press, London, 1969
54. M.A.Sanchez, J.P.Ferris, L.E.Orgel. *Science*, **154**, 784 (1966)
55. J.P.Ferris, E.H.Edelson. *J. Org. Chem.*, **43**, 3989 (1978)
56. J.P.Ferris, P.C.Joshi, E.H.Edelson, J.G.Lawless. *J. Mol. Evol.*, **11**, 293 (1978)
57. J.P.Ferris, W.J.Hagan. *Tetrahedron*, **40**, 1093 (1984)
58. S.W.Stahler. *Astrophys. J.*, **281**, 209 (1984)
59. C.Meisse, E.T.Arakawa, B.N.Khare, W.R.Thompson, C.Sagan. *Bull. Am. Astron. Soc.*, **23**, 1189 (1991)
60. C.Sagan, C.F.Cyba. *Bull. Am. Astron. Soc.*, **23**, 1211 (1991)
61. P.S.Mozhaev, D.P.Kiryukhin, G.A.Kichigina, I.M.Barkalov. *Mendelev Commun.*, 17 (1994)
62. П.С.Можяев, Г.А.Кичигина, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, (1994) в печати
63. R.M.Kliss, C.N.Matthews. *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, **48**, 1300 (1962)
64. R.E.Moser, J.M.Eritsch, T.L.Westman, R.M.Kliss, C.N.Matthews. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5673 (1967)
65. П.С.Можяев, Г.А.Кичигина, З.Г.Алиев, Д.П.Кирюхин, Л.О.Атовмян, И.М.Баркалов. *Докл. АН* (1994) в печати
66. И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, Н.С.Ениколопов, С.Ф.Терехова, Г.М.Трофимова. *Докл. АН СССР*, **147**, 395 (1962)
67. A.Chapiro. *Chimia*, **21**, 454 (1967)
68. A.Chapiro, A.M.Jendrychowska-Bonamour, L.Percec. *Adv. Chem. series*, **82**, 513 (1968)
69. И.Г.Гусаковская, В.Г.Никольский, В.И.Гольданский. В кн. *Химия высоких энергий*, **4**, 434 (1970)
70. И.П.Ким, А.М.Каплан, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **193**, 855 (1970)
71. Г.С.Георгиев, А.М.Каплан, В.П.Зубов, В.Б.Голубев, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 177 (1972)
72. А.И.Большаков, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **205**, 379 (1972)
73. А.И.Большаков, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Теорет. эксперим. химия*, **9**, 831 (1973)
74. Р.А.Стукан, И.Л.Архипов, В.Я.Рочев, А.И.Большаков, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 1446 (1986)
75. С.Р.Аллаяров, А.И.Большаков, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 364 (1987)
76. V.I.Goldanskii, I.M.Barkalov. *Radiat. Phys. Chem.*, **28**, 189 (1986)
77. И.М.Баркалов. *Успехи химии*, **49**, 362 (1980)
78. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **11**, 263 (1992)
79. I.I.Migunova, V.S.Ivanov, A.I.Bolshakov, I.M.Barkalov. In *Proceeding of the 5th Symposium on Radiation Chemistry*. Budapest, 1982, P. 717
80. В.М.Мунихес, С.И.Кузина, Д.П.Кирюхин, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **20A**, 810 (1978)
81. И.В.Васильева, А.И.Большаков, В.К.Смирнова, В.С.Иванов, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **26A**, 2186 (1984)
82. А.И.Большаков, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский. *Докл. АН СССР*, **255**, 367 (1980)
83. А.И.Большаков, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **19B**, 781 (1977)
84. M.A.Bonin, W.R.Busler, F.Williams. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 199 (1965)
85. М.Р.Муйдинов, Г.А.Кичигина, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 818 (1983)
86. I.M.Barkalov, D.P.Kiryukhin, G.A.Kichigina. *Eur. Polym. J.*, **20**, 1013 (1984)
87. А.П.Мелешевич. *Успехи химии*, **39**, 444 (1970)
88. Г.А.Кичигина, М.Р.Муйдинов, Д.П.Кирюхин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **17**, 249 (1983)
89. В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1305 (1971)
90. Г.С.Георгиев, Н.П.Аполлонова, В.Б.Голубев, В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 643 (1972)
91. И.Л.Стояченко, Г.С.Георгиев, В.Б.Голубев, В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **15A**, 1899 (1973)

92. V.B.Golubev, V.P.Zubov, G.S.Georgiev, I.L.Stoyachenko, V.A.Kabanov. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 2463 (1973)
93. И.Л.Стойченко, Е.И.Шклярова, А.М.Каплан, В.Б.Голубев, В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **18А**, 1420 (1976)
94. А.И.Большаков, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов. *Докл. АН СССР*, **241**, 1355 (1978)
95. А.И.Большаков, А.И.Михайлов, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Докл. АН СССР*, **222**, 633 (1975)
96. T.I.Nevelskaja, I.P.Kim, I.M.Barkalov. *J. Macromol. Sci.*, **A11**, 91 (1977)
97. М.Р.Муйдинов, Д.П.Кириухин, М.К.Асамов, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **20А**, 360 (1978)
98. В.А.Каргин, В.А.Кабанов, В.П.Зубов. *Высокомолекулярные соединения*, **1**, 265 (1959)
99. В.А.Каргин, В.А.Кабанов, И.М.Паписов, В.П.Зубов. *Докл. АН СССР*, **134**, 389 (1960)
100. V.A.Kargin, V.A.Kabanov. *J. Polym. Sci.*, **52**, 71 (1961)
101. В.А.Кабанов, В.Г.Сергеев, Г.М.Луковкин, В.Ю.Барановский. *Докл. АН СССР*, **266**, 1410 (1982)
102. В.Г.Сергеев, В.Ю.Барановский, Г.М.Луковкин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **24Б**, 65 (1984)
103. Г.Б.Сергеев, В.С.Комаров. *Вест. МГУ, Сер. 2, Химия*, **29**, 275 (1988)
104. В.Г.Сергеев, В.Ю.Барановский, Г.М.Луковкин, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 502 (1989)
105. Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Хим. физика*, **3**, 176 (1984)
106. Г.Н.Герасимов, О.Б.Микова, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 1280 (1985)
107. Л.Н.Александрова, М.И.Гориловский, О.Б.Микова, Г.Н.Герасимов, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **30А**, 982 (1988)
108. Л.Н.Александрова, Г.Н.Герасимов. *Журн. физ. химии*, **62**, 2808 (1988)
109. Л.Н.Александрова, К.А.Маилян, А.В.Пебалк, Г.Н.Герасимов. В кн. *Тез. докл. 5 Всесоюз. конф. по химии низких температур*. Изд-во МГУ, Москва, 1991. С.35
110. Н.К.Барамбойм. В кн. *Механохимия высокомолекулярных соединений*. Химия, Москва, 1978. С.384
111. V.V.Barelko, I.M.Barkalov, V.I.Goldanskii, D.P.Kiryukhin, A.M.Zanin. *Adv. Chem. Phys.*, **74**, 339 (1988)
112. В.В.Барелко, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский, А.М.Занин, Д.П.Кириухин. *Успехи химии*, **59**, 353 (1990)
113. А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Докл. АН СССР*, **269**, 1171 (1981)
114. Г.А.Кичигина, А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов, В.И.Гольдманский. *Хим. физика*, **7**, 543 (1988)
115. Г.А.Кичигина, А.М.Занин, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 672 (1988)
116. Г.А.Кичигина, Д.П.Кириухин, А.М.Занин, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 1094 (1990)
117. А.М.Жаботинский. *Концентрационные колебания*. Наука, Москва, 1974
118. Г.Николис, И.Пригожин. *Самоорганизация в неравновесных системах*. Мир, Москва, 1979
119. Д.А.Франк-Каменецкий. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Наука, Москва, 1967
120. Г.Хаккен. *Синергетика*. Мир, Москва, 1985
121. *Колебания и бегущие волны в химических системах*. (Под ред. Р.Филда, М.Бургера), Мир, Москва, 1988
122. Б.В.Вольтер, И.Е.Сальников. *Устойчивость режимов работы химических реакторов*. Химия, Москва, 1981
123. Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Химия высоких энергий*, **17**, 301 (1983)
124. Д.П.Кириухин, Б.А.Нефедов, С.И.Худяев. *Докл. АН СССР*, **291**, 1406 (1986)
125. Б.А.Нефедов, Д.П.Кириухин, А.И.Большаков, С.И.Худяев. *Хим. физика*, **6**, 813 (1987)
126. Д.П.Кириухин, Г.А.Кичигина, И.М.Баркалов. *Хим. физика*, **7**, 864 (1988)
127. А.И.Большаков, Д.П.Кириухин, И.М.Баркалов. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 219 (1989)
128. Д.П.Кириухин. В кн. *Химия низких температур и криохимическая технология*. Изд-во МГУ, Москва, 1990. С.27
129. И.Е.Сальников. *Докл. АН СССР*, **60**, 405 (1948)
130. И.Е.Сальников. *Журн. физ. химии*, **23**, 258 (1949)
131. I.M.Douglas, N.Y.Gaitonde. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **6**, 265 (1967)
132. С.Ю.Бондаренко, Д.П.Кириухин, В.Н.Ушакова и др. В кн. *Вторая конференция по теоретической и прикладной радиационной химии*, НИИТЭХим, Обнинск, 35 (1990)

CRYOPOLYMERIZATION

I.M.Barkalov and D.P.Kiryukhin.

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Fax (096)515-3588*

A cycle of studies of the mechanism of chain cryochemical reactions has been reported by the example of polymerization. The investigation of these reactions in crystals has led to establishment of a low-temperature limit of chemical reactions rate. For glassy systems, the chain polymerization occurring with a sharp (by 5–6 orders) change in molecular mobility of the medium in the region of matrix devitrification has been studied. Quite unconventional mechano-energetic chains of chemical conversion are observed for the systems immersed in liquid helium. The chemical conversion is initiated by local brittle fracture and is spread along the sample as autowave. Under definite conditions autooscillations of the cryopolymerization rate have been observed.

Bibliography — 132 references.

Received April 26, 1994