

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

## СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 3

### ИНИЦИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

*В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, И. М. Паписов*

В опубликованных ранее работах мы показали, используя метод молекулярных пучков, что ряд мономеров, конденсированных на сильно охлажденной поверхности совместно с небольшими количествами неорганических веществ (металлов, солей, окислов), способны полимеризоваться при плавлении и ниже температуры плавления с очень высокими (часто взрывными) скоростями [1—7]. Вместе с тем эти же неорганические вещества при добавлении к мономерам в обычных условиях оказываются совершенно инертными. Настоящая работа посвящена более подробному рассмотрению вопроса об инициировании полимеризации в указанных системах.

#### Системы мономер — металл

При выборе мономеров для изучения реакций в их молекулярных смесях с металлами мы руководствовались только общими соображениями о том, что в реакции с металлами, приводящие к раскрытию двойной связи, должны наиболее легко вступать те мономеры, которые содержат электроотрицательные заместители, снижающие плотность электронного облака у двойной связи. Это следует из данных о полимеризации и сополимеризации в присутствии щелочных металлов и их растворов в жидким аммиаке. Вместе с тем известно, что ни один из металлов, кроме щелочных, в отсутствие сопряженных побочных реакций в системе не способен инициировать полимеризацию.

В качестве инициаторов полимеризации в наших опытах были испробованы Mg, Zn, Cd, Ca, Hg; наиболее активным из них оказался магний.

В системах, полученных путем совместной конденсации паров магния с парами акрилонитрила, метакрилонитрила, метилакрилата, изопропилакрилата, метилметакрилата, акриламида, метакриламида, бутилового эфира этиленсульфокислоты, дигидрового эфира винилфосфиновой кислоты, формальдегида, ацетальдегида и ацетона, на поверхность, охлажденную жидким азотом, происходят очень быстрые (часто взрывные) зонные реакции полимеризации, которые в ряде случаев начинаются значительно ниже температуры плавления соответствующих мономеров.

Так, метилметакрилат (т. пл. — 50°) в этих условиях полимеризуется со взрывом, который возникает при средней температуре слоя конденсата порядка — 100°. В случае акрилонитрила (т. пл. — 82°), акриламида (т. пл. 84,5°), метакриламида (т. пл. 104°) эта температура оказывается еще ниже (приблизительно — 130—140°). Методика и прибор для совместной конденсации молекулярных пучков описаны в предыдущих работах [1—7].

При соотношениях мономера и возгоняемого магния, лежащих в интервале от 100 : 1 до 100 : 0,5, полимеризация происходит практически со 100%-ной конверсией.

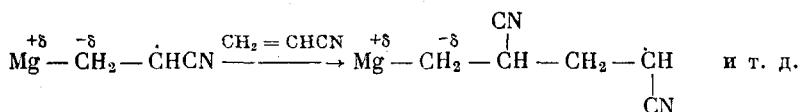
Для выяснения механизма инициирования полимеризации в упомянутых выше системах мы более детально изучили свойства молекулярных смесей акрилонитрил — магний и метилметакрилат — магний.

В первую очередь представляло интерес выяснить, где осуществляется инициирование полимеризации: происходит ли образование первичных активных частиц, способных начать реакционные цепи, непосредственно в твердой фазе при низких температурах или они образуются в газовой фазе при смещении молекулярных пучков мономера и металла перед их конденсацией.

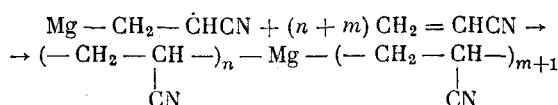
С этой целью в конструкцию реактора, описанного ранее [1, 7], были внесены изменения (рис. 1), позволившие при совместной конденсации мономера (1) и магния (2) на поверхность (3), охлажденную жидким азотом, предельно уменьшить объем взаимного перекрывания молекулярных пучков в газовой фазе. Оказалось, что такой способ совместной конденсации практически не приводит к полимеризации в молекулярных смесях даже при высоких концентрациях магния. Полимеризация не инициируется и в том случае, если на охлажденную поверхность поочередной конденсацией наслаживать тонкие пленки мономера и магния. Следовательно, для осуществления реакции инициирования необходимо предварительное взаимодействие паров мономера и металла.

Далее представляло интерес выяснить, какова природа активных частиц, образующихся в газовой фазе и вызывающих затем полимеризацию замороженного мономера.

Осуществив совместную конденсацию паров акрилонитрила и магния и последующую полимеризацию в реакторе, установленном непосредственно в приборе для регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса, мы убедились, что эти частицы являются свободными радикалами [3], для которых в данном случае была предложена структура  $Mg - CH_2 - \dot{C}H - CN$ . Магнийорганический радикал в принципе способен инициировать полимеризацию и по радикальному, и по анионному механизмам. Анионная полимеризация может происходить только путем внедрения молекул мономера по связи  $Mg - C$ :



Если такая реакция действительно имеет место, то атом магния должен все время оставаться на конце растущей полимерной цепи. Вместе с тем соединение  $Mg - CH_2 - \dot{C}H - CN$  при инициировании полимеризации может вести себя как бирадикал. В этом случае цепь будет расти по радикальному механизму и от атома магния и от атома углерода  $CN$ -группы, несущего неспаренный электрон. Такой процесс приведет в образованию полимерных цепей, включающих атомы магния:



Если последнее предположение справедливо, то, освободив полимер от химически связанного магния, т. е. подвергнув гидролизу связь

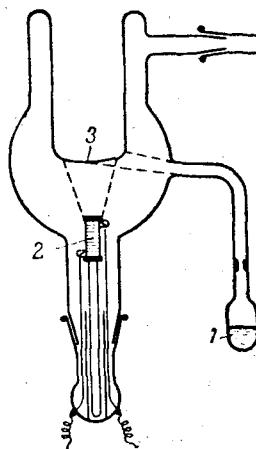


Рис. 1. Прибор для конденсации молекулярных пучков с малым объемом их перекрывания

$Mg - C$ , можно ожидать существенного падения молекулярного веса полимера. Для проверки этого предположения два образца полиакрилонитрила, полученные в разных опытах, были растворены на холода в сухом диметилформамиде, растворы отделены от гель-фракции и отфильтрованы, а растворившийся полимер осажден и промыт абсолютным эфиром.

Определения зольности показали, что в переосажденном полиакрилонитриле содержится магний. Молекулярные веса переосажденных образцов (I и II) оказались равны соответственно 130 000 и 110 000<sup>1</sup>. После этого I и II были вновь растворены в диметилформамиде, к 40 мл 1%-ного раствора каждого из них было добавлено по 2 мл 10%-ной HCl и полученные смеси подвергнуты нагреванию при 50° в течение 1 часа. Полимер, осажденный из смесей после нагревания, уже не содержал магния. Молекулярные веса уменьшились соответственно для I до 71 000 и для II до 66 000, т. е. примерно вдвое.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу радикального механизма инициирования с участием магнийорганических бирадикалов. Следует отметить, что щелочные металлы (K, Na), являющиеся, как известно, активными катализаторами анионной полимеризации, в замороженных смесях с метилметакрилатом и метилакрилатом оказываются значительно менее активны, чем магний, и вызывают полимеризацию только при оттаивании мономера. Металлический кальций вовсе не способен инициировать полимеризацию в условиях опытов.

Сам факт осуществления быстрых радикальных реакций при столь низких температурах является весьма удивительным, поскольку многочисленные измерения энергий активации процессов роста цепи по радикальному механизму при полимеризации в жидкой фазе дают достаточно

высокие значения этих величин (3—10 ккал/моль). Причины, обусловливающие практическое мгновение превращения замороженного мономера в полимер в исследованных нами системах, несомненно, связаны с особыми условиями, возникающими благодаря упорядоченному расположению молекул мономера в твердой фазе, и с возможностью осуществления их коллективных перегруппировок.

Эти вопросы будут подробно рассмотрены в следующем сообщении. Здесь мы остановимся лишь на описании эксперимента, который, по-видимому, однозначно доказывает, что процессы быстрой полимеризации в замороженных мономерах могут инициироваться свободными радикалами. Для того чтобы исключить образование в системе радикалов, содержащих металлоорганическую связь, по месту которой в принципе может происходить рост полимерной цепи по координированно-анионному механизму, вместо пучка атомов магния для инициирования полимеризации использовали пучок атомарного водорода из разряда. Опыты проводили в приборе (рис. 2), аналогичном описанному ранее [1, 7], в который вместо электропечи для испарения катализатора

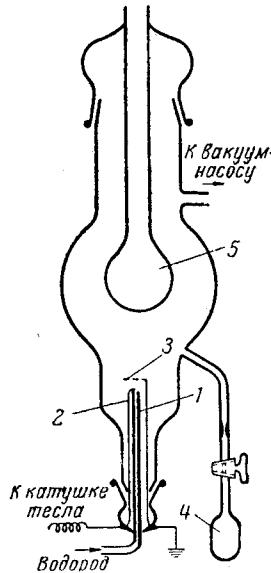


Рис. 2. Прибор для инициирования полимеризации атомарным водородом

был введен капилляр 1 для подачи водорода. Разряд создавался между электродом 2, укрепленным у отверстия капилляра, и заземленной сеткой 3. Пары мономера поступали из ампулы 4, смешивались с пото-

<sup>1</sup> Молекулярные веса определяли вискозиметрически, используя в качестве растворителя диметилформамид и рассчитывали по формуле [8]:  $[\eta] = 2.33 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ .

ком атомов водорода и конденсировались на поверхности шара 5, охлажденной жидким азотом. Перед введением в реакцию электролитический водород пропускали через несколько змеевиков, охлажденных жидким азотом, и фильтровали через нагретый палладий.

Мы убедились, что атомарный водород в условиях опыта способен взаимодействовать с парами акрилонитрила, метилметакрилата и стирола. Продуктами этой реакции являются свободные радикалы, которые конденсируются совместно с избытком мономера и затем вызывают его полимеризацию в замороженном состоянии.

Одна из возможных реакций инициирования, происходящих в газовой фазе:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{R}} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 - \dot{\text{CH}} - \text{R}$ .

В некоторых опытах для получения атомарного водорода мы использовали диссоциацию молекул водорода на нагретой вольфрамовой спиралью, закрепленной над концом капилляра I. Эти опыты привели к аналогичным результатам.

Поскольку полимеризация в описанных выше системах инициируется в газовой фазе, эффективность инициирования определяется вероятностью осуществления газофазной реакции между металлом и мономером. В эту реакцию легче вступают мономеры с более реакционноспособными двойными связями. В случае малоактивных мономеров инициирование должно быть затруднено.

Действительно, при совместной конденсации паров магния и малоактивного мономера винилацетата полимеризации в молекулярной смеси не происходит. Однако, если в пары металла перед смешением с парами мономера ввести вольфрамовую спираль, нагретую до  $2500^\circ$ , то атомы магния приобретают дополнительную энергию, которой оказывается достаточно для преодоления активационного барьера реакции инициирования, причем полимеризация происходит так же, как и в системах, упомянутых выше.

Аналогичным образом удалось убедиться, что пары цинка, кадмия и ртути, которые при совместной конденсации с парами акрилонитрила не способны инициировать его полимеризацию, будучи предварительно нагреты на раскаленной вольфрамовой спирали, оказываются достаточно активны в реакции инициирования. В последнем случае, как и при использовании магния, наблюдается полимеризация замороженного мономера. (Контрольными опытами установлено, что конструкция прибора позволяет практически исключить пиролиз мономера на раскаленном вольфраме. Во всяком случае, следы продуктов пиролиза, если они даже образуются, не оказывают влияния на процесс полимеризации в замороженных молекулярных смесях.) При применении раскаленной вольфрамовой спирали в качестве источника дополнительного нагрева паров металлов известную роль, по-видимому, играют процессы перехода атомов соответствующих металлов в возбужденное состояние.

Реакции атомов, находящихся в возбужденном состоянии, с молекулами мономера в этом случае происходят без энергии активации. Источником необходимой энергии является энергия возбуждения. По аналогии с реакциями между газообразным этиленом и возбужденными атомами Cd, Zn и Hg, изученными Стиси и Лайдлером [9, 10], инициирование можно представить как:  $\text{CH}_2 = \text{CHR} + \text{Me}^* \rightarrow \text{MeH} + \dot{\text{CH}} = \text{CHR}$  или  $\text{CH}_2 = \text{CHR} + \text{Me}^* \rightarrow \dot{\text{CH}} = \text{CHR} + \text{Me} + \text{H}$ .

Следует отметить, что в молекулярных смесях, полученных совместной конденсацией паров акрилонитрила с парами свинца или олова, полимеризации не происходит. Более того, эти металлы могут даже ингибировать полимеризацию в тройных молекулярных смесях с мономером и магнием. Это свойство атомов свинца и олова вполне согласуется с их способностью присоединять свободные радикалы.

### Системы мономер — соль и мономер — окисел

При совместной конденсации молекулярных пучков стирола,  $\alpha$ -метилстирола и изопрена с безводным хлористым бериллием, безводным хлористым цинком и треххлористым титаном мы наблюдали очень быстрые реакции полимеризации, происходящие вблизи температуры плавления ярко окрашенных молекулярных смесей. Аналогичные процессы характерны также для систем стирол — молибденовый ангидрид и  $\alpha$ -метилстирол — молибденовый ангидрид. В работах [1, 2] было показано, что иницирование полимеризации в данном случае связано с существованием в среде мономера сильно дефектных структур катализатора, в пределе его молекулярной дисперсии.

Характерной чертой всех исследованных катализаторов этого типа ( $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ) является их способность к образованию  $\pi$ -комплексов с двойными связями. В случае ионных солей щелочных металлов ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), катионы которых проявляют слабую тенденцию к комплексообразованию, полимеризация в молекулярных смесях с мономерами, содержащими электроположительные заместители, либо совсем не происходит, либо происходит значительно менее эффективно. Так, при размораживании молекулярных смесей стирола или  $\alpha$ -метилстирола и  $\text{LiCl}$  полимеризация проходит только на 1—2%, в случае  $\text{NaCl}$  образуются лишь следы полимера, которых вовсе не удается обнаружить при использовании в качестве катализатора  $\text{KCl}$ .

Следует указать также, что в молекулярных смесях с  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  полимеризуются только мономеры, характеризующиеся достаточно высокой плотностью электронного облака у двойной связи. Мономеры с электроотрицательными заместителями, которые обычно легко вступают в реакции радикальной и анионной полимеризации, в данном случае не полимеризуются.

Эти факты заставляют предположить, что при размораживании молекулярных смесей стирола,  $\alpha$ -метилстирола и изопрена с  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  полимеризация осуществляется по катионному механизму. По всей вероятности акт иницирования включает образование  $\pi$ -комплекса мономера с катализатором, и развитие цепи происходит в соответствии с механизмом, предложенным Гантмахер и Медведевым [11] для гомогенных систем.

Совершенные кристаллы перечисленных катализаторов несоизмеримо менее активны, чем их микроагрегаты и неравновесные молекулярные дисперсии в мономерах, так как катионы, находящиеся внутри кристалла, вообще не доступны для мономера, а активность катионов поверхностного слоя снижена за счет их взаимодействия с другими ионами решетки.

Значительную роль в снижении активности могут играть также адсорбционные слои из посторонних примесей на поверхности кристаллов. Если это так, то достаточно дефектные кристаллы тех же веществ, свободные от адсорбционных слоев, должны проявлять известную катализическую активность, хотя и меньшую, чем молекулярные дисперсии.

Действительно, нам удалось показать, что кристаллические пленки, полученные вакуумной конденсацией паров хлористого бериллия и молибденового ангидрида на стеклянную стенку, вызывают полимеризацию стирола и  $\alpha$ -метилстирола при комнатной температуре.

Опыты проводили в приборе из тугоплавкого стекла, изображенном на рис. 3, а. В длинный отросток 1, впаянный в дно ампулы 2, помещали кристаллический  $\text{BeCl}_2$  или  $\text{MoO}_3$ . Ампула 2, снабженная отростком 3, перекрытым тонкой стеклянной полусферой, при помощи отвода 4 соединялась с вакуумной установкой. Прибор откачивали до остаточного давления  $10^{-5}$  мм и, осторожно нагревая катализатор, находящийся в секции а отростка 1, перегоняли его в следующую секцию б. После этого

секцию *а* отпаивали по месту перетяжки. Далее катализатор последовательно перегоняли в более высокие секции (*в* и *г*) и, наконец, в ампулу *2*, на стенах которой при этом образовывался тонкий слой кристаллического катализатора, предварительно подвергнутого четырехкратной перегонке в высоком вакууме.

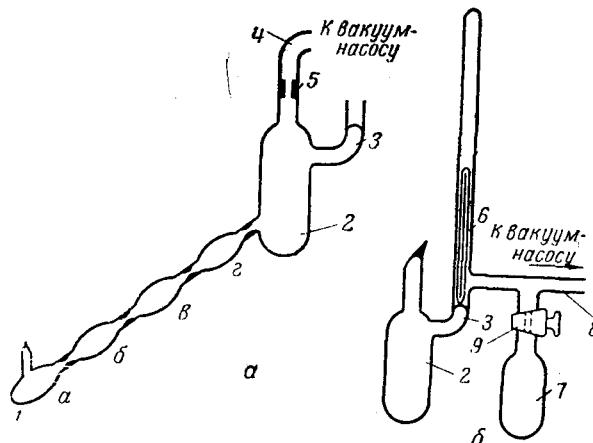


Рис. 3, *a*, *б*. Приборы для полимеризации на кристаллических пленках солей и окислов

Описанные операции осуществляли при непрерывной откачке всего прибора, что гарантировало от попадания в ампулу *2* вместе с катализатором посторонних примесей (влаги, хлористого водорода). По окончании возгонки ампулу *2* отпаивали от вакуумной установки по месту перетяжки *5* и к отростку *3* (рис. 3, *б*) припаивали магнитную разбивалку *6* и ампулу *7* с мономером, который предварительно, кроме обычной очистки, был подвергнут многократному вымораживанию в высоком вакууме, высушен в течение нескольких суток над металлическим кальцием и перегнан на холоду в ампулу *7* в условиях, исключавших контакт с воздухом. Далее прибор при помощи отростка *8* вновь соединяли с вакуумной установкой, откачивали до высокого вакуума, магнитной разбивалкой пробивали стеклянную полусферу *3*, открывали кран *9*, тем самым соединяя ампулы *2* и *7*, и перегоняли мономер из ампулы *7* в ампулу *2*.

В присутствии мономера пленка катализатора на стенах ампулы *2* окрашивалась в яркие цвета (оранжевый в случае  $\text{BeCl}_2$  и фиолетовый в случае  $\text{MoO}_3$ ) и на границе катализатор — мономер при комнатной температуре происходила полимеризация, инициируемая, по всей вероятности, в местах поверхностных дефектов кристаллической пленки катализатора, где соответствующие катионы оказываются наиболее реакционноспособными и доступными для мономера. Тщательные предосторожности, предпринятые против попадания в систему посторонних примесей, позволяют полагать, что в этом случае процесс протекает без участия сокатализаторов.

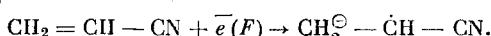
Мы уже отмечали, что  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  не способны инициировать полимеризацию мономеров с электроположительными заместителями при размораживании соответствующих молекулярных смесей. Вместе с тем эти соли, будучи возгоняны совместно с акрилонитрилом (мономер с электротриципитальным заместителем), инициируют его полимеризацию при очень низких температурах, когда акрилонитрил еще находится в твердом состоянии. Очевидно, в данном случае мы сталкиваемся с существенно иным механизмом инициирования.

Совместную конденсацию паров NaCl или KCl и акрилонитрила проводили по методике, описанной ранее [1]. Однако в конструкцию электропечи в данном случае были внесены некоторые изменения, позволившие осуществлять нагрев соли не только за счет внешней обмотки 1, но и при помощи вольфрамовой проволоки, намотанной на фарфоровый стержень 2, который вводили в печь (рис. 4).

Молекулярные смеси акрилонитрила с NaCl и KCl вначале были окрашены соответственно в желтый и синий цвета, но обесцвечивались по окончании полимеризации.

Мы полагаем, что инициирование полимеризации акрилонитрила в молекулярных смесях с NaCl или KCl обусловлено частичной диссоциацией молекул солей на атомы металла и хлора, которая происходит на раскаленной вольфрамовой спиралью при возгонке. Благодаря этому микроагрегаты солей, образующиеся в молекулярной смеси, могут содержать нестехиометрические атомы металла. Известно, что в таких дефектных агрегатах избыточные атомы щелочного металла достраивают кристаллическую решетку соли, а «лишние» электроны локализуются у анионных вакансий и образуют так называемые *F*-центры (центры окраски). Представление о роли центров окраски в процессах инициирования полимеризации на гетерогенных катализаторах были постулированы и обоснованы в работах [4, 12] и [13].

Инициирование может происходить за счет передачи электрона *F*-центра молекуле мономера с образованием анион-радикала:



Отметим, что потенциал ионизации *F*-центра в решете NaCl (2,7 e) [14] существенно ниже, чем потенциал ионизации свободного атома натрия (5,1 e). Поэтому при инициировании ион-радикальной полимеризации путем передачи электрона молекуле мономера *F*-центры должны быть более активны, чем атомы натрия. То же самое относится к атомам калия (потенциал ионизации 4,3 e) и *F*-централ KCl (потенциал ионизации 2,2 e).

Интересно отметить, что LiCl, *F*-центры которого имеют самый высокий потенциал ионизации (3, 16 e), в молекулярной смеси с акрилонитрилом не способен инициировать полимеризацию.

Наиболее активной из исследованных нами щелочногалоидных солей оказывается KCl, характеризующийся наименьшим потенциалом ионизации *F*-центров. В молекулярной смеси с KCl акрилонитрил полимеризуется с количественным выходом. Следует ожидать, что хлористые рубидий и цезий в этих реакциях окажутся еще более активны.

Образование анион-радикалов, вызывающих полимеризацию мономера в замороженной молекулярной смеси, может происходить непосредственно в процессе его совместной конденсации с парами соли. Анион-радикалы после конденсации оказываются связанными с анионными вакансиями в микроагрегатах NaCl или KCl. Этот процесс вполне вероятен, поскольку он в принципе ничем не отличается от хорошо изученного процесса образования так называемых U-центров (отрицательных ионов водорода, связанных с положительными «дырками» в решетке [14]), происходящего при нагревании щелочногалоидных солей в парах щелочного металла в атмосфере водорода.

Соображения о роли электронных дефектов в инициировании процессов полимеризации, по-видимому, объясняют данные о полимеризации мономеров с электроотрицательными заместителями в присутствии механически измельчаемых кристаллов NaCl, KCl и других ионных солей

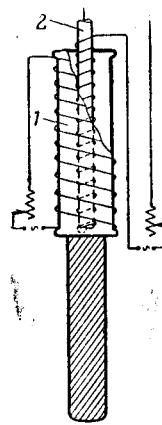


Рис. 4. Электропечь для испарения щелочногалоидных солей

[15], поскольку известно, что механические напряжения также способны приводить к возникновению дефектов, аналогичных F-центрам [16]. Высокая каталитическая активность продуктов взаимодействия калия и сажи при полимеризации метилметакрилата, акрилонитрила и др., показанная нами в работе [17], вероятно, также связана с относительной легкостью передачи электронов проводимости катализатора молекулам мономера.

В заключение следует сделать некоторые замечания об агрегатном состоянии веществ, вызывающих полимеризацию в системах, полученных методом молекулярных пучков. Это состояние зависит от соотношения скорости агрегирования катализатора или инициатора и скорости полимеризации. Замороженная смесь мономера и возогнанного твердого вещества, не растворимого в мономере, в пределе представляет собой неравновесный истинный раствор. При плавлении мономера начинается процесс агрегирования молекул или атомов катализатора.

Если полимеризация происходит ниже температуры плавления мономера, когда скорость агрегирования частиц катализатора или инициатора практически равна нулю, то реакция протекает в гомогенной системе; если же полимеризация начинается при плавлении мономера, то скорость агрегирования оказывается ощутимой, и в полученном полимере могут быть обнаружены сильно дефектные конденсированные структуры неорганического вещества [1, 2]. Формированию правильных кристаллов препятствует быстрое возрастание вязкости системы при полимеризации. Иными словами, в подобных системах фактически можно осуществить непрерывный переход от гомогенного к гетерогенному катализу. Во всех случаях роль активных центров выполняют либо изолированные атомы, молекулы или ионы, диспергированные в среде мономера, либо продукты их взаимодействия с мономером, либо, наконец, поверхности дефектных микроагрегатов, образующихся при оттаивании молекулярных смесей.

Таким образом, данные, суммированные в настоящей работе, позволили нам дать качественное объяснение процессов инициирования низкотемпературной полимеризации в системах, получающихся при совместной конденсации паров мономеров с парами неорганических веществ (металлов солей и окислов). Из приведенного рассмотрения следует вывод о весьма высокой химической специфиности процессов инициирования, которая существенно связана с природой мономера и испаряемого катализатора.

### Выводы

1. Рассмотрены процессы инициирования низкотемпературной полимеризации в системах, получаемых при совместной конденсации паров мономеров и неорганических веществ на сильно охлажденную поверхность.

2. Показано, что в случае систем мономер — металл реакция инициирования осуществляется в газовой фазе при смешении молекулярных пучков мономера и металла. Вместо паров металла для инициирования может быть использован атомарный водород. Радикалы, образующиеся в газовой фазе, конденсируются с избытком мономера и вызывают его низкотемпературную полимеризацию.

3. В системах мономер — соль и мономер — окисел в зависимости от природы мономера и катализатора возможно инициирование по катионному и анионно-радикальному механизмам. В последнем случае, по-видимому, осуществляется передача электрона из электронного дефекта катализатора молекуле мономера.

4. Агрегатное состояние катализаторов и инициаторов в рассматриваемых системах зависит от соотношения скоростей агрегирования молекулярно-диспергированного катализатора и скорости полимеризации.

Благодаря этому можно осуществить непрерывный переход от гомогенного катализа к гетерогенному.

5. Во всех случаях процессам инициирования свойственна высокая специфичность, определяемая химической природой мономера и катализатора или инициатора.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
1 VIII 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, В. А. К абанов, В. П. З убов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
2. В. А. К абанов, В. П. З убов, В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 1, 1422, 1960.
3. В. А. К абанов, Г. Б. С ергеев, В. П. З убов, В. А. К аргин, Высокомолек. соед., 1, 1859, 1959.
4. В. А. К абанов, Кандидатская диссертация, Москва, 1960.
5. В. П. З убов, Тезисы доклада на VIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Москва, 1959.
6. В. А. К аргин, В. А. К абанов, В. П. З убов, Высокомолек. соед., 2, 303, 1960.
7. В. А. К аргин, В. А. К абанов, Международный симпозиум по макромолекулярной химии. Доклады и авторефераты, секция II, стр. 453, Москва, 1960.
8. Р. F. О нуоп, J. Polymer Sci., 37, 315, 1959.
9. E. W. R. S t e a c i e, Atomic and Free Radical Reactions, N. Y., 1946.
10. K. J. L a i d l e r, J. Chem. Phys., 15, 712, 1947.
11. Е. Б. Л юд维г, А. Р. Г айтмахер, С. С. М едведев, Высокомолек. соед., 1, 1331, 1959.
12. В. К. Б ыховский, К. С. М инскер, Высокомолек. соед., 2, 529, 1960.
13. К. С. М инскер, В. К. Б ыховский. Высокомолек. соед., 2, 535, 1960.
14. И. К иттель, Введение в физику твердого тела, Изд. ин. лит. М., 1959.
15. В. А. К аргин, Н. А. П латэ, В. В. П рокопенко, Высокомолек. соед., 1, 1713, 1959.
16. К. П шибрам, Окраска и люминесценция минералов, Изд. ин. лит. М., 1959.
17. В. А. К аргин, В. А. К абанов, Т. К. М етельская. Высокомолек. соед., 2, 162, 1960.

#### INITIATION OF LOW TEMPERATURE POLYMERIZATION IN SYSTEMS OBTAINED BY THE MOLECULAR BEAM METHOD

*V. A. Kargin, V. A. Kabanov, V. P. Zubov, I. M. Papisov*

#### Summary

The initiation of low temperature polymerization in systems obtained by the joint condensation of vapors of monomers and inorganic substances on a strongly cooled surface has been investigated. It has been shown that in the case of monomer—metal systems the initiation takes place in the gaseous phase during mixing of the molecular beams of monomer and metal. Atomic hydrogen may be used for the initiation process in place of metallic vapors. Radicals produced in the gaseous phase are condensed with excess monomer and cause its low temperature polymerization. In the monomer—salt and monomer—oxide systems initiation may take place according to cationic or anionic radical mechanism, depending upon the nature of the monomer and catalyst. In the case of the latter mechanism the transition evidently takes place of an electron from the electronic defect of the catalyst to the monomer molecule. The degree of aggregation of the catalysts and initiators in the systems depends upon the ratio of the velocity of aggregation of the molecular dispersed catalyst and of the polymerization velocity. Owing to this a continuous transition from homogeneous to heterogeneous catalysis may take place. In all cases the initiation processes are endowed with high specificity, determined by the chemical nature of the monomer and catalyst or initiator.