

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (B) XXIV

1982

№ 4

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+15):547·315.2

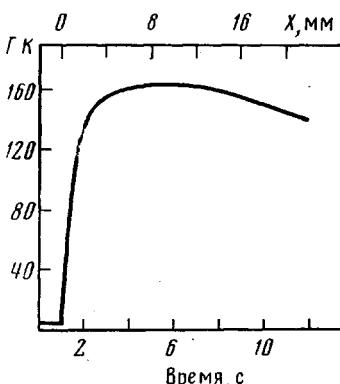
АВТОВОЛНОВОЙ ПРОЦЕСС РАЗВИТИЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В РАДИОЛИЗОВАННОЙ СИСТЕМЕ 2-МЕТИЛБУТАДИЕН-1,3 + SO₂, ИНИЦИИРОВАННЫЙ ХРУПКИМ РАЗРУШЕНИЕМ ПРИ 4,2 К

*Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.,
Гольданский В. И.*

Недавно было установлено [1–3], что в момент хрупкого разрушения твердых радиолизованных систем при 4,2 К инициируются развивающиеся затем спонтанно цепные реакции хлорирования углеводородов и гидробромирования олефинов. Можно было ожидать, что к числу процессов, инициируемых хрупким разрушением твердых радиолизованных систем, относится и автоволновой процесс развития полимеризации. Действительно, самопроизвольное распространение волны полимеризации по образцу при локальном инициировании этого процесса хрупким разрушением удалось осуществить в твердой радиолизованной системе 2-метилбутадиен-1,3 (МДБ) + SO₂.

Сборку для термографических измерений [3], содержащую застеклованную смесь SO₂ с МДБ (мольное соотношение 1:1), для накопления в ней стабилизированных активных центров облучали γ -лучами при 77 К дозой 40 кДж/кг. Затем облученный образец (цилиндр диаметром 6 мм и высотой 60 мм) помещали в криостат и охлаждали до 4,2 К. При повороте вмороженного в верхнюю часть образца металлического стержня происходило локальное механическое разрушение образца, и тут же вспыхивала распространяющаяся затем спонтанно по всему объему образца экзотермическая реакция сополимеризации. Были получены характерные профили фронта волны полимеризации во временной и пространственной развертке, движущегося со скоростью 2 мм/с (рисунок).

В структуре бегущего фронта низкотемпературной сополимеризации усматриваются особенности, нетипичные для классического теплового самораспространения: отсутствие стадии предвзрывного разогрева и скачкообразное включение реакции. Вероятно и то обстоятельство, что включение реакции происходит при температурах, существенно более низких, чем температура начала термоактивированной реакции (для этой системы термоактивированная реакция начинается лишь при $T \geq T_c \approx 100$ К). Такой же автоволновой процесс распространения сополимеризации был осу-



Профиль температуры во временной и пространственной развертке

ществлен и при инициировании его импульсным микронагревателем [2, 3], который создавал локальные термонапряжения, приводящие к хрупкому разрушению прилежащей зоны вещества. Установлено, что скорость распространения волны сополимеризации возрастает с ростом дозы предварительного облучения. Имеется, по-видимому, и критическая концентрация активных центров, ниже которой инициировать полимеризацию в образце хрупким разрушением при 4,2 К не удается (при дозе, меньшей 15—20 кДж/кг).

В результате прохождения по образцу волны реакции он практически полностью превращается в твердый сополимер. В соответствии с данными работы [4] при этом, видимо, также образуется чередующийся сополимер, так как при использовании образца МДБ+SO₂ в соотношении 2:1 в сополимер входил лишь 1 моль МДБ.

Таким образом, при низких температурах в ходе образования в твердой матрице, содержащей стабилизированные активные центры, поверхностей разрушения может инициироваться автоволновой процесс полимеризации. Этот процесс, как и в ранее описанных случаях [1—3], по-видимому, реализуется в результате положительной обратной связи между химическим процессом и механическим разрушением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Письма в Ж. эксперим. и теорет. физ., 1981, № 6, с. 336.
2. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 5, с. 1171.
3. Занин А. М., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, № 6, с. 1397; Ж. хим. физики, 1982, № 2, с. 265.
4. Стояченко И. Л., Шклярова Е. И., Каплан А. М., Голубев В. Б., Зубов В. П., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1420.

Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступило в редакцию
9.XI.1981