

УДК 66.095.26

ОБ УСЛОВИЯХ ВОЗНИKНОВЕНИЯ БЫСТРОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИЖЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МОНОМЕРОВ

БЫСТРАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ

И. М. Паписов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин

В последние несколько лет проводились систематические исследования полимеризации в тонких слоях замороженных мономеров, содержащих активные центры различной химической природы [1—6]. Эти слои получали путем совместного замораживания паров мономера и инициатора на сильно охлажденной стенке. Если стенка охлаждена до -196° , то большинство исследованных мономеров осаждается на ней в виде стеклообразных пленок. Для достаточно широкого круга мономеров было показано, что при нагревании таких пленок происходит быстрая (взрывная) полимеризация при температурах, на много десятков градусов ниже температуры плавления соответствующих мономеров [1—6]. Результаты термографических исследований полимеризации в тонких слоях [4—6] показывают, что возникновение быстрой полимеризации в этих условиях связано с фазовыми превращениями в неравновесных стеклообразных слоях.

На рис. 1 приведены термограммы нагревания стеклообразных слоев акрилонитрила (АН) (а), метилметакрилата (б) и смеси АН и пропионитрила (в), полученных при совместной конденсации паров этих мономеров с парами магния (инициатор) на поверхности стекла, охлажденной жидким азотом. Для сравнения здесь же приведены термограммы слоев мономеров, не содержащих магния. Рассмотрение этих термограмм показывает, что во всех случаях температуры взрывной полимеризации смесей мономеров с инициатором совпадают с температурами экзотермических процессов в соответствующих чистых мономерах. Тепловыделение в метилметакрилате в области -125° (кривая 1, б), в АН в области -160° (кривая 1, а) и в смеси акрилонитрила с пропионитрилом в области -160° (кривая 1, рис. 1, в) обусловлено необратимой кристаллизацией мономерных стекол.

Эндотермический процесс, зафиксированный на термограмме чистого АН при -110° (рис. 1, а), связан с равновесным фазовым превращением «низкотемпературной» кристаллической модификации этого мономера в «высокотемпературную». Существование такого фазового перехода показано также в работах [7, 8]. Менее ясна природа экзотермических процессов, происходящих в области -130° в случае АН и в области -140° в случае эвтектической смеси АН и пропионитрила. Возможно, они связаны с укрупнением кристаллов; кроме того, не исключена возможность, что в случае АН при -160° образуется термодинамически неустойчивая «высокотемпературная» кристаллическая модификация, которая при -130° переходит в термодинамически устойчивую в этом температурном интервале «низкотемпературную» модификацию. Такие явления в совершенно аналогичных условиях наблюдали при кристаллизации органических стекол Нордуолл и Стэвли [12]. Несомненно, однако, что в обоих случаях экзотермические процессы связаны с перегруппировкой молекул мономера.

Изучение полимеризации АН при различных концентрациях инициатора, толщинах слоев конденсата и скоростях повышения температуры поверхности показало (см. табл. 1—3), что в зависимости от условий проведения опыта температура взрывной полимеризации может быть различной. Однако, как видно из табл. 1—3 и рис. 1, а, взрывная полимеризация всегда происходит в пределах температурных областей, в которых АН претерпевает фазовые превращения. Температура взрывной полимеризации тем ниже, чем больше толщина слоя конденсата, выше концентрация инициатора и выше скорость повышения температуры поверхности. Эти же переменные определяют и то, возникает ли взрывная полимеризация в области первого или второго фазового перехода. В табл. 1—3 видно также, что при низких концентрациях инициатора, при малых толщинах слоев конденсата или при низких скоростях повышения температуры взрывная реакция может вообще не произойти. Тем не менее и в этих случаях при повышении температуры слоя конденсата полимер образуется, причем, как правило, с очень большим выходом. Специальными опытами, в которых исключалась возможность полимеризации АН с момента плавления, было показано, что при такой медленной полимеризации часть полимера образуется при первом, а часть — при втором фазовом превращении. При прочих равных условиях в процессе фазового превращения (-160 — -145°) полимеризуется примерно в три раза меньше мономера, чем в процессе второго фазового превращения (-135 — -120°).

Термографическое изучение полимеризации в стеклообразных пленках АН, полученных конденсацией паров этого мономера и магния на комбинированную поверхность из стекла и меди (методика описана в [4, 5]), показало, что при повышении температуры слоя конденсата в подавляющем большинстве опытов взрывная реакция возникает только на стекле. В слое, покрывающем поверхность меди, взрывной реакции не происходит, хотя практически весь мономер превращается в полимер. Поскольку скорость конденсации паров мономера и инициатора на медную и стеклянную поверхности, а следовательно толщина и состав слоев на стекле и меди, в каждом данном опыте одинаковы, указанное различие может быть обусловлено только различны-

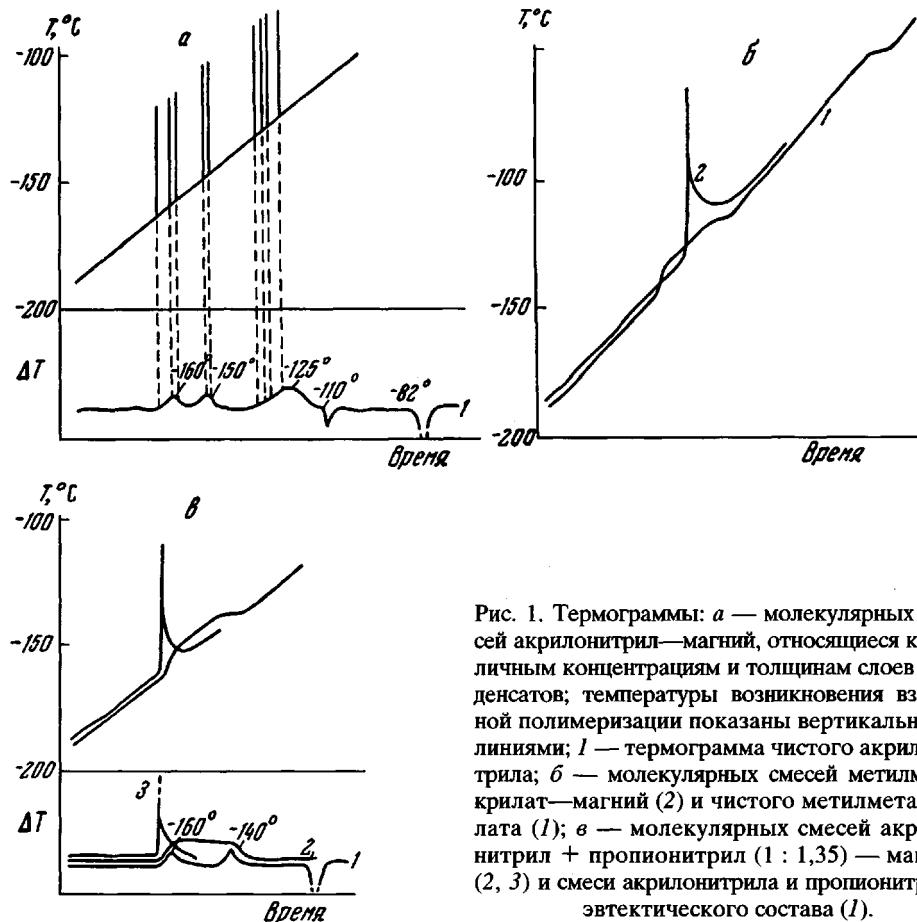


Рис. 1. Термограммы: а — молекулярных смесей акрилонитрил—магний, относящиеся к различным концентрациям и толщинам слоев конденсатов; температуры возникновения взрывной полимеризации показаны вертикальными линиями; 1 — термограмма чистого акрилонитрила; б — молекулярных смесей метилметакрилат—магний (2) и чистого метилметакрилата (1); в — молекулярных смесей акрилонитрил + пропионитрил (1 : 1,35) — магний (2, 3) и смеси акрилонитрила и пропионитрила эвтектического состава (1).

ми теплопроводностями стеклянной и медной стенок, как это имело место в опытах Семенова и Шальникова при изучении реакции между кадмием и серой в молекулярных смесях [9].

Из приведенных экспериментальных данных однозначно следует, что взрывная полимеризация АН ниже температуры плавления носит характер теплового «воспламенения». Для такого вывода, вообще говоря, уже достаточно знать, что возникновение взрывной реакции зависит от теплопроводности материала стенки, на которой находится слой конденсата, т.е. от скорости отвода тепла через эту стенку. Закономерности, характерные для теплового взрыва, наблюдали также при радиационной постполимеризации формальдегида [13] и ацетальдегида [14].

Следует подчеркнуть, что если конденсацию паров мономера и инициатора вести на поверхность, находящуюся выше температуры Таммана для данного мономера, при которой осаждающийся мономер образует достаточно крупные кристаллы, содержащие активные центры, то скорость превращения оказывается очень низкой даже при температурах, существенно превышающих температуры возникновения взрывной полимеризации в стеклообразном слое [4, 5].

Для дальнейшего рассмотрения важно знать, имеется ли в тонких слоях конденсата после прекращения конденсации заметный градиент температуры; иными словами, определяется ли температура поверхности слоя теплопроводностью этого слоя или она в основном зависит от теплопроводности материала стенки. В последнем случае при анализе явления температуру слоя конденсата можно приближенно считать постоянной по всей толщине. Специальными опытами, в которых измерялась температура слоев, осажденных на медную стенку при подведении к ним сильных внешних источников тепла, было показано, что при достаточно малых толщинах слоев (0,03—0,05 мм) это приближение действительно хорошо выполняется [6].

Из совокупности приведенных данных следует, что фазовое превращение в исследованных системах является необходимым условием осуществления быстрой полимеризации мономеров ниже температуры плавления, причем скорость полимеризации лимитируется скоростью фазового превращения. Если v_k — скорость фазового превращения в молях/мл·сек (например, скорость кристаллизации переохлажденного мономера), а v_n — скорость полимеризации при этом фазовом превращении, то $v_n = \alpha v_k$, где α — доля мономера, превращающегося в полимер при фазовом превращении. Легко видеть, что если c_a — концентрация активных центров (в молях/мл), способных начать при фазовом переходе реакционную цепь, N — средняя кинетическая длина цепи, и c_0 — исходная концентрация мономера, то

$$v_n = (c_a N / c_0) \cdot v_k \quad (1)$$

Таблица 1

Зависимость температуры взрывной полимеризации АН от скорости повышения температуры

Соотношение АН : Mg	Толщина слоя конденсата, мм	Количество возгонянного АН, г	Количество возгонянного Mg, г	Выход полимера, %	Скорость повышения температуры, град/мин	Температура взрывной полимеризации, °C
250 : 1	0,16	0,096	0,0004	21	10	—125
250 : 1	0,16	0,096	0,0004	21	50	—160
90 : 1	0,06	0,036	0,0004	72	2	Взрыва нет
90 : 1	0,06	0,037	0,0004	46	10	—148

Таблица 2

Зависимость температуры взрывной полимеризации АН от концентрации инициатора

(Скорость повышения температуры 8 град/мин)

Толщина слоя конденсата, мм	Количество возгонянного АН, г	Количество возгонянного Mg, г	Выход полимера, %	Соотношение АН : Mg	Температура взрывной полимеризации, °C
0,05	0,032	0,0004	47	80 : 1	—149
	0,03	0,0004	50	80 : 1	—132
	0,028	0,0003	87	100 : 1	Взрыва нет
0,06	0,036	0,0005	38	70 : 1	—149
	0,037	0,0004	46	90 : 1	—148
	0,034	0,0002	35	170 : 1	Взрыва нет
0,08	0,05	0,0006	44	80 : 1	—158
	0,05	0,0002	35	250 : 1	Взрыва нет
	0,063	0,001 {	Не определены	60 : 1	—196
0,1	0,06	0,001 }		60 : 1	—165
	0,063	0,0008	52	80 : 1	—165
	0,06	0,0006	37	100 : 1	—165
	0,06	0,0004	30	150 : 1	—128
	0,06	0,0002	28	300 : 1	—130
	0,063	0,0002	24	315 : 1	Взрыва нет

Таблица 3

Зависимость температуры взрывной полимеризации АН от толщины слоя конденсата

(Скорость повышения температуры 8 град/мин)

Соотношение АН : Mg	Количество возгонянного АН, г	Количество возгонянного Mg, г	Выход полимера, %	Толщина слоя, мм	Температура взрывной полимеризации, °C
80 : 1	0,063	0,0008	52	0,105	—165
	0,050	0,0006	44	0,083	—158
	0,032	0,0004	47	0,05	—149
	0,03	0,0004	50	0,05	—132
100 : 1	0,06	0,0006	37	0,1	—160
	0,038	0,0004	8	0,063	Взрыва нет
	0,043	0,0004	16	0,07	То же
	0,028	0,0003	87	0,05	»
250 : 1	0,140	0,0006	27	0,23	—196
	0,096	0,0004	21	0,16	—125
	0,050	0,0002	35	0,083	Взрыва нет
	0,060	0,0002	28	0,1	—130
300 : 1	0,061	0,0002	49	0,1	Взрыва нет
	0,063	0,0002	24	0,105	То же
	0,036	0,0005	38	0,06	—149
	0,035	0,0005	99	0,06	Взрыва нет

Выше отмечалось, что при полимеризации АН в условиях, когда не наблюдается взрывной полимеризации, в процессе второго фазового превращения образуется в три раза больше полимера, чем в процессе первого фазового превращения. Это может быть связано как с тем, что при первом фазовом переходе способны инициировать полимеризацию только 1/4 имеющихся активных центров, так и с тем, что средняя кинетическая длина цепи при полимеризации в процессе первого фазового перехода в три раза меньше средней кинетической длины цепи при втором фазовом переходе (возможно, что в процессе второго фазового перехода происходит как дополнительное размножение активных центров, так и возрастание N). Если c_a — общая концентрация активных центров, способных инициировать полимеризацию, а N_1 — средняя кинетическая длина цепи, то, используя уравнение (1), имеем,

$$v_{n1} = (c_a N_1 / 4c_0) \cdot v_{k1} \quad (2)$$

$$v_{n2} = (3c_a N_1 / 4c_0) \cdot v_{k2}, \quad (3)$$

где v_{k1} и v_{k2} — соответственно скорости первого и второго неравновесных фазовых превращения, v_{n1} и v_{n2} — скорости полимеризации при этих фазовых превращениях.

Пренебрегая теплом, выделяющимся при кристаллизации, скорости выделения тепла в слое конденсата толщиной δx в расчете на 1 см² поверхности стенки можно записать как:

$$q_{n1} = (c_a N_1 / 4c_0) \cdot \delta x \cdot Q \cdot v_{k1} \quad (4)$$

$$q_{n2} = (3c_a N_1 / 4c_0) \cdot \delta x \cdot Q \cdot v_{k2}, \quad (5)$$

где Q — мольная теплота полимеризации.

Можно полагать, что температурная зависимость скорости кристаллизации стеклообразного мономера, являющегося переохлажденной жидкостью, выражается следующим уравнением:

$$v_{k1} = -dc / dt = k_1 c = c A_1 \exp(-E_1 / RT), \quad (6)$$

где E_1 — энергия активации неравновесной кристаллизации, c — концентрация мономера, находящегося во времени t в неупорядоченной фазе (при $t = 0$ $c = c_0$). В наших опытах температура слоя конденсата повышалась с постоянной скоростью, т.е. $T = \beta t + 77^\circ\text{K}$, где t — время, прошедшее с момента начала нагревания (мы полагаем, что при температуре жидкого азота $-dc / dT = 0$), и β — скорость повышения температуры. Уравнение, аналогичное уравнению (6) для случая линейного повышения температуры, приближенно решено применительно к скорости отжига дефектов в кристаллах [10]. Решение этого уравнения записывается в виде:

$$\ln(c / c_0) \approx -A_1 \tau(T / \theta)^2 \cdot \exp(-\theta / T), \quad (7)$$

где θ — эквивалентная температура, задаваемая уравнением: $R\theta = E_1$, а τ — время, необходимое для нагревания слоя со скоростью от абсолютно нуля до температуры θ . Анализ уравнения (7) показывает [10], что кривая зависимости c / c_0 от T имеет вид, показанный на рис. 2, а. Из этого рисунка видно, что в большом интервале температур $c / c_0 = 1$ и практически не уменьшается до тех пор, пока температура не достигнет некоторой критической величины $T = T_a$. Тогда в узкой температурной области c / c_0 резко падает до нуля, причем ширина ступеньки ΔT практически не зависит от τ , т.е. от скорости повышения температуры, а T_a / θ очень слабо зависит от $A_1 \tau$; таким образом, T_a зависит в основном от E_1 . Выражение для скорости кристаллизации $v_{k1} = -dc / dt$ можно записать в виде:

$$v_{k1} = -(dc / dT)(dT / dt) = -\beta(dc / dT) \quad (8)$$

Функцию $-dc / dT$ можно найти, дифференцируя по температуре кривую зависимости c / c_0 от T / θ , изображенную на рис. 2, а. Очевидно, что зависимость $-dc / dT$ от T будет такой, как показано на том же рисунке. Подставляя v_{k1} из (8) в уравнение (4), получим для скорости тепловыделения при полимеризации в процессе неравновесной кристаллизации мономерного стекла:

$$q_{n1} = -(QN_1 / 4c_0) \cdot c_a \cdot \delta x \cdot \beta \cdot (dc / dT) = (QN_1 / 4c_0) \cdot c_a \cdot \delta x \cdot \beta \cdot [d(c_0 - c) / dT] \quad (9)$$

Из уравнения (9) легко видеть, что скорость тепловыделения в интервале температур, где происходит реакция, тем выше, чем выше концентрация активных центров c_a , толщина слоя конденсата δx и скорость повышения температуры β . Принимая, что температура по всей толщине слоя конденсата одинакова (при малых его толщинах) и равна температуре поверхности стенки, на которой находится этот слой, можно записать уравнение скорости отвода тепла (в расчете на 1 см² поверхности) от слоя конденсата:

$$q = \lambda(T - T_0) / d, \quad (10)$$

где λ — теплопроводность материала стенки, d — толщина стенки, T — температура слоя конденсата и T_0 — температура внешней поверхности стенки.

Критическое условие теплового взрыва, как показано Семеновым [11], записывается в виде:

$$q_{n1} = q, \quad dq_{n1} / dT = dq / dT \quad (11)$$

Легко показать, что критическое условие (11) для функции q_{n1} такого вида, как показано на рис. 2, а, может быть достигнуто при повышении температуры T_0 только в том случае, если в точке, где $d^2q_{n1} / dT^2 = 0$, $dq_{n1} / dT > dq / dT$.

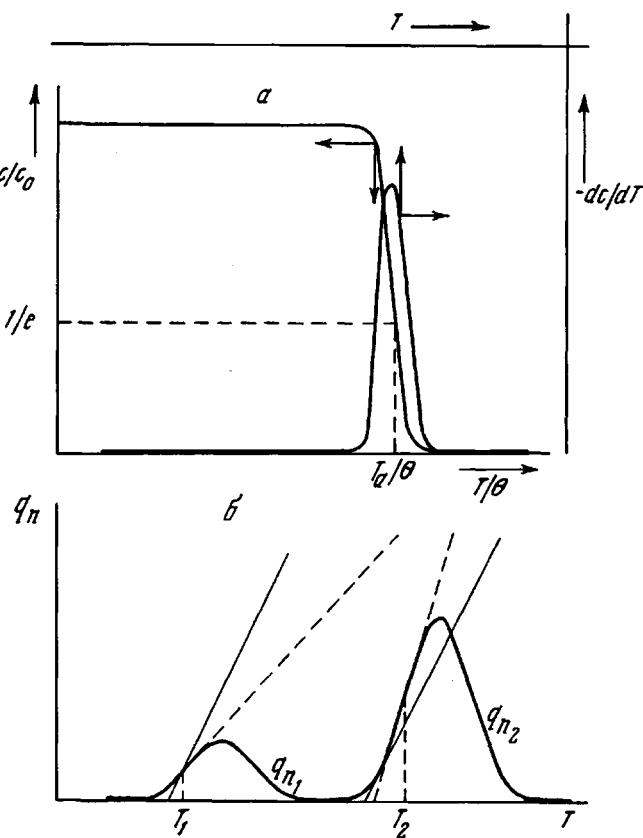


Рис. 2. а — зависимость концентрации незакристаллизованного мономера от температуры при постоянной скорости нагревания и зависимость скорости кристаллизации от температуры при постоянной скорости нагревания; б — возможная причина отсутствия взрывной полимеризации при первом фазовом превращении и возникновения ее при втором фазовом превращении.

Можно полагать, что скорость второго неравновесного фазового превращения описывается функцией такого же вида, как и скорость первого неравновесного фазового перехода. Тогда возможность возникновения взрывной полимеризации при втором, а не при первом фазовом превращении можно объяснить так, как показано на рис. 2, б. Выбранное соотношение q_{n1} и q_{n2} определяется тем, что в уравнениях $q_{n1} = \alpha_1 Q v_{k1}$ и $q_{n2} = \alpha_2 Q v_{k2}$ $\alpha_2 = 3\alpha_1$ (см. уравнения (4), (5)). При некоторых значениях c_a , $\delta\chi$ и β может оказаться, что при первом фазовом превращении процесс не выходит из стационарного теплового режима, так как всегда $dq_{n1}/dt < dq/dT$, но при втором фазовом превращении из-за того, что $\alpha_2 > \alpha_1$, при некоторой температуре стенки выполняется условие $dq_{n2}/dT > dq/dT$ и начинается взрыв.

Таким образом, наши экспериментальные данные находят удовлетворительное качественное объяснение в рамках теории теплового взрыва. Поскольку здесь не преследовалась цель дать количественное описание этих явлений, нами был введен ряд упрощающих допущений. Например, мы не учитывали расход тепла реакции, идущий на создание градиента температуры $(T - T_0)/d$ в стенке, и т.п.

Выводы

Скорость полимеризации мономеров ниже температуры плавления, происходящей в процессе фазовых превращений, определяется скоростью этих превращений. Взрывная полимеризация в этих условиях носит характер теплового самовспламенения.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23 XI 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., **1**, 1422, 1959; **1**, 265, 1959; **2**, 303, 1960.
2. В. А. Каргин, В. А. Кабанов и др., Высокомолек. соед., **3**, 427, 1961.
3. В. А. Кабанов, Диссертация, 1960.
4. В. А. Каргин, В. А. Кабанов и др., Докл. АН СССР, **141**, 389, 1961.
5. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1963.

6. И. М. Паписов, Диссертация, 1964.
7. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, И. С. Ениколопян, С. Т. Терехова, С. М. Трофимова, J. Polymer Sci., C4, 897, 1963.
8. R. Bensasson, A. Dworkin, R. Marx, J. Polymer Sci., C4, 881, 1963.
9. Н. Н. Семенов, А. И. Шальников, ЭРФХО, серия физич., 60, 303, 1928.
10. Дж. Динс, Дж. Винчард, Радиационные эффекты в твердых телах, Изд. иностр. лит., 1958.
11. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., 1958.
12. H. Nordwall, L. Staveley, Trans. Faraday Soc., 52, 1207, 1956.
13. М. Мага, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, стр. 102.
14. В. С. Пшежецкий, В. И. Тупиков, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, Изд. Наука, 1964, стр. 220.

В. А. Кабанов

Комментарий к статье “Об условиях возникновения быстрой полимеризации ниже температуры плавления мономеров. Быстрая полимеризация как тепловой взрыв”.
И.М. Паписов, В.А. Кабанов, В.А. Каргин // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1779.

Это одна из серий наших статей по низкотемпературной полимеризации в твердой фазе при фазовых превращениях, которые были опубликованы в 1959—1968 гг.

Все началось с обнаружения авторами быстрой (подчас взрывной) фронтально распространяющейся полимеризации в твердых слоях, которые получали в форме стекловидных смесей путем конденсации паров мономеров и инициаторов на поверхности, охлажденной жидким азотом [1]. Внешне явление напоминало взрывную твердофазную реакцию соединения кадмия и серы, которую Н.Н. Семенов и А.И. Шальников наблюдали в аналогичных условиях еще в 20-х годах [2]. Тогда они показали, что процесс образования CdS протекает в режиме теплового взрыва, который, однако, происходил лишь в том случае, если температура поверхности, где конденсировались реагенты, не превышала некоторой критически низкой величины T_k . В нашем случае оказалось, что величина T_k соответствует либо температуре кристаллизации мономерного стекла, либо температуре перехода метастабильной кристаллической модификации твердого мономера в более стабильную. Было показано также, что фазовый переход в исходно неравновесной системе — необходимое условие протекания быстрой низкотемпературной реакции [3, 4].

Воспроизведная выше работа фактически привела к общему макрокинетическому знаменателю два химически абсолютно несходных экзотермических процесса — неорганический синтез сульфида из атомарно-молекулярной смеси соответствующих элементов и цепную полимеризацию органических мономеров с раскрытием кратной связи. Ретроспективно оба эти процессы можно рассматривать как первые примеры самораспространяющегося низкотемпературного твердофазного синтеза.

Применительно к предмету наших исследований в комментируемой работе было впервые строго показано, что полимеризация не только “запускается” фазовым превращением, но и лимитируется его скоростью. В некотором смысле это был “отрицательный”

результат. Из него следовало, что кинетический анализ сам по себе не может принести информацию о механизме интересовавшей нас химической реакции, которая маскируется кинетикой фазового перехода. В частности, стало ясно, что температурный коэффициент скорости тепловыделения как один из критических параметров теплового взрыва, на самом деле, определяется эффективной энергией активации кристаллизации мономерного стекла.

“Макрокинетическая” линия, в ту пору казавшаяся побочной, получила интересное продолжение в более поздних работах [5, 6], где показано, что взрывное распространение полимеризационного фронта в исходно стеклообразном слое мономера можно вызвать точечным механическим ударом и ниже температуры самопроизвольной кристаллизации. Оказалось, однако, что и в этом случае фазовый переход стекло-кристалл по-прежнему необходим как условие запуска и распространения полимеризационной волны. В самом деле при ударе иглы, нанесенном по стеклообразному слою мономера, не содержащего инициатор, локальная кристаллизация наблюдалась в «точке» механического воздействия. Вместе с тем заранее закристаллизованный слой мономера, содержащий тот же инициатор, при нанесении точечного удара оставался инертным.

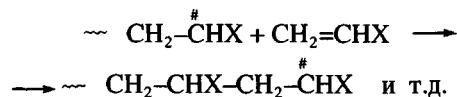
В 60-е годы полимеризация твердых кристаллических мономеров, в особенности при низких температурах, была одним из полюсов, притягивавших внимание химиков-полимерщиков во всем мире. И естественно, что в ту пору наши основные усилия были направлены на поиск удовлетворительной интерпретации очевидного факта, остававшегося в “положительном” арсенале: в исследуемых системах так или иначе реализовывался некий механизм, обеспечивающий быстрый рост полимерных цепей. Спектральные исследования показали, что во всех случаях цепную полимеризацию инициируют и ведут активные центры ионной природы. Но те же центры при тех же температурах в жидкой фазе, в том числе и при расстекловывании аналогичных по природе, но не кристаллизующихся мономеров, работают не-

соизмеримо медленнее. Отсюда был сделан вывод, что полимеризация мономера, кристаллизующегося при неравновесном фазовом переходе в области 100 К, характеризуется аномально высокой для данной температуры константой скорости роста цепи, т.е. истинная энергия активации элементарного акта роста на самом деле близка к нулю. Этот факт хорошо коррелировал с другими наблюдениями, появившимися в то время в печати. К их числу относились низкотемпературная полимеризация кристаллических мономеров под действием вибрационного диспергирования (В.А. Каргин, Н.А. Платэ и др.) или однократного сдвига (Н.С. Ениколопов и др.), характеризующаяся нулевым температурным коэффициентом скорости, а также радикальная твердофазная полимеризация, с ощутимой скоростью протекающая при 77 К (В.И. Гольданский, Н.С. Ениколопов и др.) и даже при 4 К (В.И. Гольданский, А.Д. Абкин и др.).

В начале 60-х годов внимание исследователей привлекла красивая идея, высказанная Н.Н. Семеновым, о возможности безактивационного роста молекулярных цепей в кристаллах путем миграции электронного возбуждения (экситона) вдоль заготовок, представляющих собой последовательности взаимно ориентированных молекул мономера. Эта идея, однако, сразу столкнулась с серьезным противоречием. Дело в том, что низкотемпературная радиационная полимеризация кристаллических мономеров во всех случаях характеризовалась очень низкими предельными выходами (порядка 1%): большая часть мономера (т.е. заготовок по Н.Н. Семенову) не входила в реакцию и сохранялась в виде исходных кристаллов даже при длительном облучении. Идея о кристаллических заготовках противоречила и нашим экспериментам [3, 4], в которых было показано, что при конденсации мономера и инициатора на поверхность, температура которой была выше T_g , т.е. в условиях, когда пары мономера сразу кристаллизовались на охлажденной стенке, быстрая полимеризация отнюдь не наблюдалась.

Чтобы снять противоречие, не отвергая саму идею о возможной кинетической роли упорядоченных мономерных заготовок, мы предположили, что они, как минимум, должны быть лабильными [3, 4]. Гипотеза о лабильных заготовках вместе с ее экспериментальными предпосылками в полном виде изложена в отдельной статье [7], опубликованной в том же номере журнала, что и воспроизведимая здесь работа. Из наших экспериментов однозначно следовало, что быстрая полимеризация на самом деле происходит в тонком граничном слое мономера, который синхронно движется за фронтом кристаллизации мономерного стекла. Иными словами, было доказано, что именно в этом слое по тем или иным причинам создаются условия для безактивационного роста полимерных цепей. Далее следовала гипотеза: безактивационный рост возможен потому, что молекулы мономера в граничном слое, уже обретя взаимную кристаллографическую ориентацию, еще сохраняют аномально высокие амплитуды трансляционных и либрационных колебаний (лабильные заготовки). Последнее с очевидностью необходимо для беспре-

ятственного изменения межъядерных расстояний в элементарном акте роста цепи:



Понятно, что гипотеза о лабильных заготовках оставляла весьма широкие рамки для ее приложения к весьма различным конкретным механизмам элементарного акта. Кроме того, было нетрудно представить возможность возникновения аналогичных состояний на межкристаллитных границах, образующихся при сдвиге или даже в отсутствие внешних механических воздействий при структурной релаксации исходно неравновесных областей на поверхности и внутри кристаллической решетки. И в самом деле, эта гипотеза послужила логической нитью для объединения в общий цикл результатов исследований аномально быстрой низкотемпературной полимеризации твердых мономеров при фазовых превращениях, при механическом сдвиге, а также при радиационном воздействии вблизи абсолютного нуля. Этот цикл работ был отмечен в 1980 г. Ленинской премией.

С позиций сегодняшнего дня, как и 35 лет назад, обеспечение достаточной молекулярной подвижности по-прежнему представляется, бесспорно, необходимым условием безактивационного роста цепей в твердой фазе. Труднее однозначно судить об истинной роли кристаллической решетки. Скорее всего, вопреки надеждам 60-х годов, ее нельзя свести к какому-то универсальному механизму типа предложенного в свое время Н.Н. Семеновым. В зависимости от природы мономера и конкретных условий эта роль может быть весьма многогранной. Один из простейших вариантов – предотвращение сольватации ионных активных центров боковыми группами полярного мономера, что может оказаться достаточным для их безактивационного присоединения к двойным связям в актах роста цепи. Другой вариант – молекулярное туннелирование, вклад которого становится ощущимым при приближении температуры реакции к абсолютному нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргин В.А., Кабанов В.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 265.
2. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
3. Каргин В.А., Кабанов В.А., Паписов И.М., Зубов В.П. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 2. С. 389.
4. Kargin V.A., Kabanov V.A., Papissov I.M. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 4. Pt. 2. P. 767.
5. Кабанов В.А., Сергеев В.Г., Луковкин Г.М., Барановский В.Ю. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 6. С. 1410.
6. Сергеев В.Г., Барановский В.Ю., Луковкин Г.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 65.
7. Кабанов В.А., Паписов И.М., Гвоздецкий А.Н., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1787.