

УДК 541.64:542.952

АВТОВОЛНОВЫЕ РЕЖИМЫ КРИОПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2000 г. Д. П. Кириюхин, И. М. Баркалов

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 28.02.2000 г.

Принята в печать 30.03.2000 г.

Обсуждаются автоволновые режимы криополимеризации различных мономеров в кристаллическом и стеклообразном состояниях, инициированные локальным хрупким разрушением предварительно радиолизованных образцов при 4.2–77 К. Возникающая при нарушении сплошности твердого образца химическая реакция из-за появления в ходе реакции температурных или плотностных градиентов вызывает дальнейшее развитие процесса разрушения. Это в свою очередь стимулирует протекание химической реакции, и таким образом реализуется своеобразная механоэнергетическая цепь. Основные итоги исследований автоволновых режимов криополимеризации рассмотрены на примерах полимеризации ацетальдегида, циклопентадиена и сополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом. Развиваемые представления о самоорганизующемся автоволновом превращении привлекаются для объяснения холодной химической эволюции вещества во Вселенной.

Исследованию закономерностей распространения волн полимеризации повешено значительное число работ (см., например, работы [1–6] и ссылки, приведенные в них). Распространение фронта реакции наблюдали при радикальной и ионной полимеризации и поликонденсации различных мономеров. Фронтальная тепловая полимеризация, обусловленная экзотермической реакцией роста цепи и теплопереносом, является классической автвольной. Основы теории тепловой автволны развиты в работах [7–9]. Считается [5], что впервые тепловая автволна при полимеризации экспериментально была установлена на примере радикальной полимеризации MMA под давлением [2]. Однако еще ранее фронт распространения полимеризации наблюдался авторами работы [1] в твердом γ -облученном ацетальдегиде. Для описания наблюдавшегося явления была развита теория, аналогичная теории распространения пламени в газе.

В последнее время активно исследуются и обсуждаются различные механизмы вынужденных бегущих волн полимеризации в отсутствие тепла и массопереноса. Потенциальные источники таких вынужденных конверсионных волн при полимеризации рассмотрены в работах [4, 5].

В настоящей работе обобщаются результаты исследования автоволновых режимов низкотемпературной твердофазной полимеризации и сополимеризации различных мономеров, инициированных локальным хрупким разрушением предварительно γ -облученных образцов при 4.2–77 К.

Возможность протекания цепных химических реакций вблизи абсолютного нуля температур в условиях жесткой пространственной закрепленности и малой подвижности реагентов в твердой фазе крайне маловероятна. Действительно, несмотря на значительный интерес к исследованию химических реакций при низких и сверхнизких температурах, число примеров реакций превращения при $T < 77$ К, протекающих с образованием длинных цепей, очень мало: радиационная и фотополимеризация формальдегида [10–14], ацетальдегида [15], акрилонитрила [16], фотохлорирование этилена в пространственно упорядоченной кристаллической структуре [17], радиационное гидробромирование этилена [18, 19] и ряд других реакций [20–23]. Для объяснения механизма протекания цепных реакций при столь низких температурах вводятся представления о туннелировании реагентов, использовании части энергии излучения на движение частицы по координате реакции и т.д. [17, 24–29].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32212).

Существенное расширение круга исследований цепных криохимических реакций связано с обнаружением автоволновых режимов превращения, вызванных локальным хрупким разрушением твердых образцов при 4.2–77 К [30–32].

Механическая энергия упругого деформирования твердого тела в момент его разрушения концентрируется в области, прилегающей непосредственно к образующейся новой поверхности. Известно, что этот процесс трансформации энергии связан с существенным изменением физико-химических свойств вещества на возникающей поверхности по сравнению с объемными свойствами [33, 34]. Хрупкое разрушение сопровождается такими энергоемкими явлениями, как эмиссия электронов и ионов, люминисценция, образование радикалов, резкое ускорение процессов переноса на сколах [33–37]. Естественно предположить, что такая трансформация механической энергии может послужить фактором, облегчающим химическое превращение в твердом теле в условиях низких температур, когда подвижность реагирующих частиц мала и недостаточна для протекания реакции.

Изложенные представления определили ориентацию на изучение чувствительности исследуемых твердофазных процессов ко всякого рода искусственно вносимым или самопроизвольно возникающим локальным возмущениям. Выбранный подход себя оправдал, исходные положения оказались правомерными, а исследования привели к обнаружению высоконтенсивных автоволновых режимов низкотемпературных твердофазных превращений (хлорирование углеводородов, гидробромирование олефинов, полимеризация и т.д.). Основные итоги первого этапа исследований обобщены в обзорах [30–32].

Объектами изучения являлись системы, в которых при температурах радиолиза 77 и 4.2 К в твердом состоянии невозможно спонтанное развитие цепей превращения. При γ-облучении этих систем происходят нецепные радиационно-химические превращения, приводящие к стабилизации активных центров и формированию различного рода дефектов. Было показано, что образование первичной трещины в таких системах играет роль спускового устройства, включающего механизм положительной обратной связи, дающий самоподдерживающийся режим процесса. В ответ на локально внесенное возмущение при 4.2–77 К (хрупкое разрушение образца) в протяженных образцах, содержащих надкритическую концентрацию активных центров, возникает быстрый про-

цесс химического превращения, распространяющийся по всему объему образца в виде волны.

В качестве основы для интерпретации наблюдаемых явлений были введены представления о действии положительной обратной связи между химическим превращением образца и его хрупким разрушением. Сформулирована следующая гипотеза самоускоряющегося характера процесса: начинаясь при нарушении сплошности твердого образца химическая реакция вызывает (из-за возникновения температурных или плотностных градиентов) дальнейшее развитие процесса разрушения. Это в свою очередь стимулирует протекание химической реакции и т.д. Реализуется своеобразная механоэнергетическая цепь. Следует отметить, что такой механизм принципиально отличается от ставшего уже классическим механизмом тепловой автоволны.

Качественная картина распространения волны представлялась как движение по твердому образцу узкой зоны, сильно иссеченной развитой сетью свежеобразованных трещин. Химическая реакция возникает именно в этой зоне на поверхности трещин (или вблизи нее) и в свою очередь создает условия для продолжения разрушения в соседнем слое твердой матрицы. Такое послойное 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). Оба фактора могут действовать и одновременно.

Был проведен анализ неизотермического механизма применительно к массивным цилиндрическим образцам, в которых могут возникать существенные разогревы, обусловленные протеканием реакции, и поэтому роль термонапряжений в актах диспергирования должна быть весьма заметна [38]. Модель построена на следующих допущениях. Рассматривается образец бесконечной протяженности без учета теплообмена с окружающей средой, т.е. считается, что характерное время тепловыделения в результате реакции много меньше характерного времени теплоотвода. Эти условия являются основанием для проведения анализа в рамках одномерной модели. В соответствии с гипотезой, “включение” реакции в данном сечении образца происходит при образовании напряжения, превышающего предел прочности твердой матрицы. Поскольку речь идет о термических напряжениях и рассматривается область упругого деформирования и хрупкого разрушения, применительно к

данной физической модели от напряжений можно перейти к температурным градиентам, считая, что между ними существует однозначное соответствие. Такая замена переменных сильно упрощает модель, позволяет исключить из рассмотрения уравнения механики и свести анализ к одному лишь уравнению теплового баланса. В это уравнение вместо предельного напряжения хрупкого разрушения вводится в качестве параметра критическое значение температурного градиента $dT/dx = (dT/dx)^*$.

С учетом принятых допущений уравнение, описывающее автоволновой процесс, принимает вид, аналогичный, на первый взгляд, основному уравнению теории горения [9]

$$\lambda(d^2T/dx^2) - U\rho c(dT/dx) + Q = 0 \quad (1)$$

Здесь T – температура, x – координата, λ – коэффициент теплопроводности, c и ρ – теплоемкость и плотность твердой смеси реагентов, Q – скорость выделения тепла реакции, U – скорость распространения фронта волны.

Однако существуют принципиальные различия наблюдаемого процесса и процесса горения. Эти различия находят отражение в характере зависимости Q от переменной: Q является функцией не температуры, а ее производной по координате. Значение Q представлено в виде функции, изменяющейся скачком от 0 до Q^* при $dT/dx = (dT/dx)^*$ и сохраняющей данное значение неизменным в течение определенного временного интервала τ . Физически это означает, что тепловыделение в реакции происходит только в ответ на хрупкое разрушение образца под действием термических напряжений, достигающих предела прочности материала. Использование в качестве параметра времени реакции величины τ в соответствии с гипотезой отражает период сохранения химической активности в ходе образования трещин. Это – короткий период в силу действия процесса дезактивации (например, вследствие рекомбинации активных частиц на поверхности разрушения). Применительно к рассматриваемой здесь стационарной модели, описываемой уравнением (1), в параметре τ заключена информация о реакционной зоне (зоне диспергирования) в бегущем фронте, размер которой равен $U\tau$. В каждой точке внутри зоны реакция идет со скоростью тепловыделения Q^* , а вне ее границ $Q = 0$. Границные условия записываются в следующем виде:

$$T|_{x=-\infty} = T_0, \quad T|_{x=+\infty} = T_0 + Q\tau/c\rho \equiv T_{\max}, \quad (2)$$

где T_0 – начальная температура образца, а T_{\max} – максимальная температура нагревания образца. Модель считается квазигомогенной, т.е. предполагается, что характерный размер зерна, возникшего в зоне разрушения, много меньше ширины фронта температурной волны.

Уравнение (1), где тепловой источник представлен функцией указанного типа (с учетом приведенных выше граничных условий), интегрируется в аналитической форме и имеет решение в виде бегущей волны. Для скорости распространения волны реакции получено

$$U = (T_{\max} - T_0)/(dT/dx)^* \tau \text{ или} \\ U = (Q^*/c\rho)(dT/dx)^* \quad (3)$$

Главное, что обращает на себя внимание, это отсутствие в данном выражении зависимости скорости от температуропроводности. Физическое объяснение такого результата, неожиданного для задачи с кондуктивным теплопереносом, связано с особенностями структуры волны. Температурный профиль волны крутой, и координата “включения” реакции лежит в передней его части вблизи T_0 . Именно этим и объясняется исчезновение влияния температуропроводности на волновой процесс. Действительно, наблюдавшие в эксперименте температурные градиенты велики и близки к критическому значению уже в непротретой части фронта.

Таким образом, обнаруженные автоволновые режимы цепных криопревращений, включая и криополимеризацию, кардинально отличаются от интенсивно исследуемого сейчас механизма фронтальной тепловой полимеризации. Автоволновые режимы криополимеризации, инициированные локальным хрупким разрушением предварительно γ -облученных образцов при 4.2–77 К, реализованы для различных мономеров по радикальному и ионному механизмам в кристаллическом и стеклообразном состояниях. Основные итоги исследований автоволновых режимов криополимеризации рассмотрим на примерах полимеризации ацетальдегида, цикlopентадиена и сополимеризации ацетальдегида с цианистым водородом.

АЦЕТАЛЬДЕГИД (КРИСТАЛЛ)

Реакция криополимеризации ацетальдегида интересна тем, что, как уже отмечалось выше, при ее исследовании еще более 30 лет назад было зарегистрировано распространение волны превращения при относительно высоких температурах 108–123 К (ближких к температуре плавления мономера, $T_{\text{пп}} = 150$ К) в предварительно γ -облученном образце.

ченном образце [1]. Авторы [1] объясняли возникновение такой волны на основе классического теплового механизма горения. В связи с этим возникает вопрос о сохранении волнового режима превращения при переходе в низкотемпературную область (≤ 77 К), а также о действии положительной обратной связи между химическим превращением образца и его хрупким разрушением в данном случае. Представляет также интерес возможность на примере одного мономера сравнить особенности криоволны полимеризации, развивающейся по радикальному (кристаллический ацетальдегид) и ионному (стеклообразный ацетальдегид в матрице хлористого бутила) механизмам.

Волну полимеризации в кристаллическом мономере наблюдали в массивных (цилиндрических) и тонкопленочных образцах, погруженных как в азотную, так и в гелиевую ванны [39]. Волна превращения возбуждалась в ответ на локальное хрупкое разрушение замороженного ацетальдегида. Протекание реакции сопровождалось изменением цвета образца. Это позволило с успехом использовать киносъемку для регистрации процесса распространения волны по образцу. Из кинограмм (рис. 1) видно, как при локальном механическом разрушении формируется фронт, бегущий параллельно самому себе вдоль оси кюветы с постоянной скоростью 0.5 см/с.

Характерные температурные профили фронта бегущей волны полимеризации ацетальдегида в образцах, погруженных в жидкий гелий или жидкий азот, во временной и пространственной развертке представлены на рис. 2. В приведенной структуре бегущего фронта низкотемпературной реакции явно усматриваются особенности, совершенно нетипичные для процессов классического теплового самораспространения: стадия инертного предвзрывного разогрева выражена слабо или вообще отсутствует; "включение" реакции происходит скачкообразно, при этом реакция начинается при температурах, существенно более низких (практически при 77 или 4.2 К), чем температура начала термоактивированной реакции (~ 90 – 100 К для дозы предварительного облучения 300–600 кГр); ширина фронта бегущей волны, полученная из экспериментальных данных (рис. 2), составляет 2–4 мм.

Используя экспериментально полученные данные ($(T_{\max} - T_0) = 70$ К, $(dT/dx)^* = 38$ К/мм, $\tau = 0.5$ с) проведем количественную оценку скорости распространения волны полимеризации ацетальдегида по формуле (2). Расчетное значение скорости $v = 4$ мм/с хорошо согласуется с экспериментально измеренным значением ~ 5 мм/с.



Рис. 1. Кинограмма распространения фронта волны полимеризации ацетальдегида при 77 К. Интервалы между первым и вторым кадрами 2.8 с, вторым и третьим – 8 с, третьим и четвертым – 7.2 с, четвертым и пятым – 4 с. Доза γ -облучения – 300 кГр, скорость распространения волны – 5 мм/с.

С другой стороны, оценка скорости по известному соотношению $v = l/a$ (l – ширина фронта волны, a – температуропроводность образца, определенная по методу регулярного режима $\sim 10^{-2}$ см²/с), с которой должна была бы двигаться волна по тепловому механизму, дает значение ~ 0.5 мм/с, что на порядок меньше наблюдавшейся скорости движения волны. Данная оценка также является определенным свидетельством в пользу нетепловой природы наблюдаемого процесса распространения крио-реакции, инициированной хрупким разрушением облученных образцов.

При прохождении автоволны по образцу, погруженному в гелиевую ванну, максимальная температура во фронте не превышала 130 К, т.е. была существенно ниже температуры плавления мономера (150 К). Автоволновой процесс протекал исключительно в твердой фазе. В связи с этим представляет интерес анализ изменений в структуре и фазовом состоянии кристаллического образца, вызванных прохождением по нему механохимической

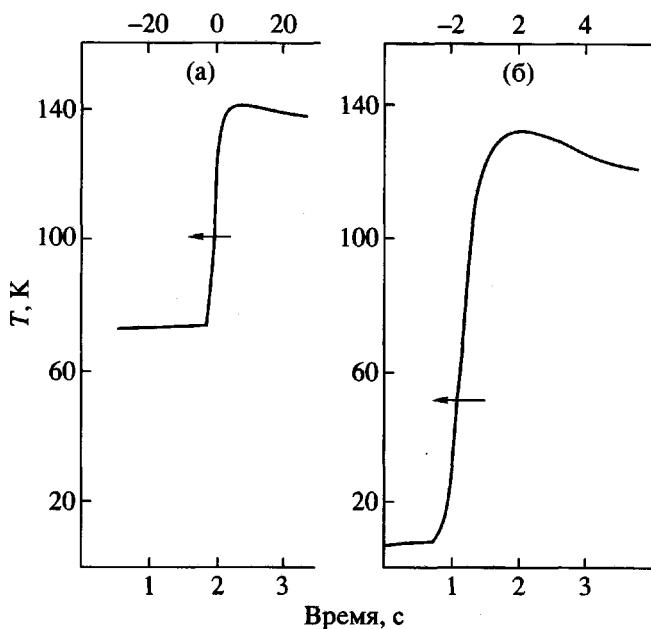


Рис. 2. Временная и пространственная развертка характерных температурных профилей волн распространения полимеризации ацетальдегида при 77 К (а) и 4.2 К (б). Доза γ -облучения – 700 кГр. Скорость распространения волны – 26 (а) и 4 мм/с (б).

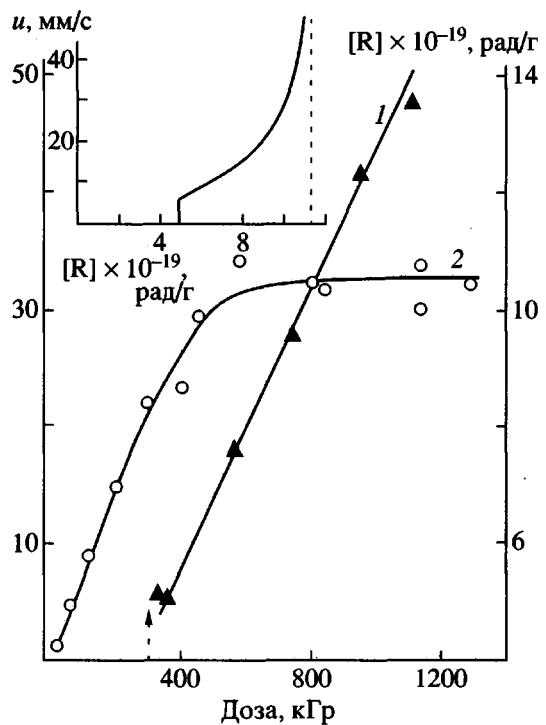


Рис. 3. Зависимость скорости движения фронта волны полимеризации (1) и накопления радикалов (2) в кристаллическом ацетальдегиде от дозы γ -облучения при 77 К; на вставке показана зависимость скорости волны от концентрации радикалов, полученная из кривых 1, 2.

криоволны. Согласно развивающейся модели, фронт химической реакции представляет собой движущуюся по образцу зону механического диспергирования. На кинограммах прохождения волны по образцу (рис. 1) видно, что после прохождения волны непрозрачный поликристаллический образец просветляется настолько, что становятся видны измерительные провода и микронагреватель. Можно было предполагать, что в результате прохождения волны полимеризации поликристаллический образец ацетальдегида аморфизуется как из-за образования аморфного полимера, так и в результате механического диспергирования.

Это предположение было проверено с помощью калориметрического анализа, который по изменению теплового эффекта плавления позволяет определить соотношение аморфной и кристаллической фаз в твердой матрице. Для проведения такого анализа образец ацетальдегида, после прохождения по нему автоволны в жидком гелии, переносили в ванну с жидким азотом и затем разрезали по высоте цилиндра 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 образец по всей высоте не содержал кристаллической фазы. В экспериментах калориметром фиксировался только скачок теплоемкости, отвечающий расстекловыванию, а сигнал плавления отсутствовал. При проведении процесса не в автоволновом режиме, а в режиме медленного прогревания всего образца (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. Для образцов, погруженных в жидкий азот, скорость распространения волны полимеризации линейно возрастает с дозой облучения (рис. 3, кривая 1). Логично было бы предположить, что повышение скорости распространения волны с ростом дозы связано с увеличением концентрации активных центров. Однако накопление парамагнитных центров (ион-радикалов и радикалов) в ходе радиолиза при 77 К поликристаллического ацетальдегида происходит линейно с дозой облучения всего до 50 кГр, а затем замедляется, и после достижения 650 кГр накопление активных центров вообще прекращается (рис. 3, кривая 2).

Увеличение скорости распространения волны с ростом дозы облучения может быть связано со

следующими причинами. При низкотемпературном радиолизе ацетальдегида образуются метан и окись углерода, которые при 77 К находятся в конденсированном состоянии. При прохождении фронта реакции продукты радиолиза газифицируются (температуры кипения CH_4 и CO соответственно 111 и 81 К) и газ, попадая в полость трещины, может облегчить хрупкое разрушение образца и ускорить движение фронта превращения.

Другие аспекты, связанные с влиянием накопленной энергии при радиолизе веществ на протекание пострадиационных процессов, рассмотрены в работах [40, 41]. В подавляющем большинстве исследований кинетики и механизма радиационно-химических превращений в твердом теле стабилизированные радикалы и ионы рассматриваются как единственное активное начало пострадиационных химических превращений. Между тем в ходе низкотемпературного радиолиза часть энергии падающего излучения может накапливаться не только в виде химически активных промежуточных частиц (ионы и радикалы), но и в виде неравновесных фазовых состояний и механических напряжений. Эта запасенная энергия может существенно изменить общую картину пострадиационных химических и физических превращений. Действительно, было показано [42], что в ходе низкотемпературного радиолиза кристаллического метанола часть энергии излучения тратится на разрушение кристаллической решетки и образование метастабильной аморфной фазы. Причем расчеты показывают, что в радиолизованной матрице аккумулируется энергия в виде метастабильной фазы (1.93 кДж/моль), существенно превышающая запасенную в стабилизированных радикалах и ионах (0.67 кДж/моль). Эта запасенная энергия может быть использована по тем или иным механизмам на активацию химических процессов, например на активацию автоволновых режимов при низких температурах.

Таким образом, для автоволнового режима полимеризации ацетальдегида показано, что химическая активность облученной твердой системы, количественной мерой которой является скорость автоволнового распространения реакции, не определяется только лишь концентрацией накопленных при γ -облучении образца активных центров. Особенно это наглядно видно на вставке рис. 3, где приведена зависимость скорости распространения волны от концентрации радикалов. Иными словами, потенциальная энергия, которая накапливается в твердой матрице при облучении, трансформируясь при хрупком разрушении, способствует химической активности замороженных реагентов, причем энергия радикальных состоя-

ний составляет лишь часть той потенциальной энергии, которая накапливается в твердой матрице в ходе радиолиза.

АЦЕТАЛЬДЕГИД (СТЕКЛО)

При охлаждении растворов ацетальдегида в хлористом бутиле, содержащих до 30 мас. % ацетальдегида, они полностью переходят в стеклообразное состояние. На калориметрической кривой разогрева таких образцов наблюдается переход из стеклообразного состояния в переохлажденную жидкость при 94–97 К, далее происходит кристаллизация переохлажденной жидкости при 110–130 К и плавление системы при 155 К. Увеличение содержания ацетальдегида в исходном растворе (>30%) приводит к появлению кристаллической фазы в охлажденных до 77 К образцах (скорость охлаждения ~150 град/мин). Такие образцы представляют собой смесь стеклообразной и кристаллической фаз.

При медленном нагревании в калориметре радиолизованной при 77 К системы ацетальдегид + + хлористый бутил в области расстекловывания наблюдается эффективная полимеризация. Были получены убедительные доказательства того, что постполимеризация ацетальдегида в стеклообразной матрице хлористого бутила осуществляется по катионному механизму [43].

В предварительно радиолизованной при 77 К стеклообразной системе ацетальдегид + хлористый бутил реализован автоволновой режим полимеризации, инициированный локальным хрупким разрушением. Интересно сопоставить основные характеристики криоволны полимеризации для кристаллического и стеклообразного ацетальдегида. Качественно основные параметры автоволновой полимеризации в поликристаллической и стеклообразной матрицах совпадали, однако есть и различия.

Максимальная температура во фронте бегущей волны в случае стеклообразной системы составляет 110–130 К, в отличие от кристаллического ацетальдегида, где максимальная температура достигала 150 К (рис. 2). Критическая доза предварительного γ -облучения, выше которой удается реализовать автоволновое распространение процесса, для стеклообразного раствора ацетальдегида в хлористом бутиле всего 60 кГр, в то время как в кристаллическом ацетальдегиде она превышает 300 кГр.

Имеется предельная концентрация ацетальдегида в исходном растворе, ниже которой автоволновой режим реализовать уже невозможно. Так,

для дозы предварительного облучения 300 кГр автоволновое распространение не удается осуществить для образцов, в состав которых входит менее 20 мас. % ацетальдегида.

Наблюдаемые различия криоволны полимеризации для кристаллического и стеклообразного ацетальдегида естественно связать с различными механизмами реакции (ионный в стекле, радикальный в кристалле) и mechanопрочностными свойствами исследуемых систем. Напомним, что температура размягчения стекла $T_{\text{размяг}} = 95$ К для системы ацетальдегид + хлористый бутил намного ниже температуры плавления кристаллического ацетальдегида ($T_{\text{пл}} = 150$ К).

Таким образом, если ранее автоволновые режимы распространения наблюдались для реакции, развитие которой связывали с радикальными процессами, то в системе ацетальдегид + хлористый бутил процесс наблюдается и для реакции, развивающейся по катионному механизму.

ЦИКЛОРЕНТАДИЕН (КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

Автоволновой режим катионной полимеризации, инициированный локальным хрупким разрушением образцов при 77 К, реализован для циклопентадиена в стеклообразной матрице хлористого бутила [44]. Следует отметить, что “взрывную” реакцию полимеризации циклопентадиена наблюдали в пленках (вымораживание молекулярных пучков мономера и TiCl_4) после укола пленки металлической иглой при 77 К [45, 46].

В радиолизованном образце, погруженном в жидккий азот, при локальном хрупком разрушении “вспыхивает” реакция полимеризации, распространяющаяся вдоль по образцу в виде автоловны. Полимеризация, как и в случае других автоволновых процессов, “включается” при 77 К, и температура во фронте волны быстро достигает максимального значения. Однако спад температуры после прохождения фронта затянут во времени. Характеристическое время этого спада превышает тепловую инерционность образца в 2–3 раза. Следовательно, полимеризация не прекращается после прохождения фронта, и часть полимера образуется за фронтом волны. Действительно, расчет глубины превращения по адабатическому разогреву во фронте волны дает величину ~40%, в то время как глубина превращения, определенная взвешиванием полимера после удаления в вакууме непрореагировавшего мономера, составила ~55%.

Аналогичный характер превращения наблюдается и для других примеров автоловн криополимеризации. Следовательно, в отличие от автоволновых процессов с образованием низкомолекулярных продуктов (хлорирование и гидробромирование), для полимеризации наблюдается существенное превращение и за фронтом волны. Можно предполагать, что малая конверсия, например в системе хлористый бутил + хлор, связана с разогревом фронта волны до температуры расстекловывания, где резко возрастает молекулярная подвижность, что и вызывает эффективную гибель активных центров в результате их рекомбинации. В случае полимеризации ограниченность молекулярной подвижности активных центров в ходе образования высокомолекулярного продукта приводит к увеличению времени их жизни и обеспечивает более высокую конверсию.

С повышением дозы предварительного облучения скорость волны полимеризации циклопентадиена возрастает, температурный профиль волны становится все более резким, а максимальная температура во фронте волны увеличивается (с 110 К при 180 кГр до 130 К при 1200 кГр).

Существенно различным оказался характер автоволнового режима криополимеризации циклопентадиена в стеклообразной матрице хлористого бутила при изменении условий запуска волны. Для равных доз предварительного облучения скорость распространения волны полимеризации при инициировании ее локальным хрупким разрушением в нижней части образца оказалась значительно выше, чем при запуске ее в верхней части образца (рис. 4). При этом скорость движения волны полимеризации растет линейно с увеличением дозы предварительного облучения до 1200 кГр. Такая зависимость скорости распространения волны от дозы не может определяться только динамикой накопления активных центров катионной природы, накопление которых прекращается, как известно, гораздо раньше, при 5–10 кГр.

Одна из причин такого характера зависимости скорости от дозы, как отмечалось ранее, заключается во влиянии радиолитических газов, образующихся в системе при низкотемпературном радиолизе. При пробегании волны полимеризации сверху вниз по образцу газообразные продукты имеют выход в вакуумированное пространство над образцом. В случае инициирования реакции в нижней части образца выделяющиеся во фронте волны газы не имеют свободного выхода из образца, благодаря чему возрастает расклинивающее давление газов, способствующее хрупкому разрушению твердого образца, и это ускоряет движение фронта.

Возможна и другая причина линейного роста скорости распространения волны с увеличением дозы предварительного облучения. При низкотемпературном радиолизе твердых тел возможно аккумулирование части поглощенной энергии излучения за счет деформирования решетки и образования метастабильных фазовых состояний. Эта накопленная энергия может облегчить хрупкое разрушение системы и повысить эффективность протекания реакции.

При запуске волны в верхней части образца существуют условия для его "разгрузки", поскольку в результате пробегания волны по образцу температура во фронте волны достигает 110–130 К, а $T_{\text{разм}} = 95$ К. При инициировании волны со дна "разгрузка" затруднена постоянно действующей твердой пробкой из непрореагированного образца, что и обеспечивает более эффективное использование накопленной в ходе радиолиза энергии деформации в процессе хрупкого разрушения и ускоряет продвижение волны. Эти соображения объясняют не только линейную зависимость скорости распространения волны от дозы предварительного облучения, но и отличающиеся абсолютные значения скорости для двух различных способов запуска волны (рис. 4).

Подчеркнем, что речь идет об использовании части энергии, накопленной в образце в результате его приготовления (потенциальная энергия упругой деформации) и воздействия радиолиза или фотолиза, на реализацию химических актов превращения. В качестве основы для интерпретации наблюдаемых автоволни цепных криохимических реакций были введены представления о действии положительной обратной связи между химическим превращением образца и его хрупким разрушением. В соответствии с этим механизмом предполагается, что часть энергии, накопленной в образце, расходуется в момент разрушения на образование химически активных промежуточных состояний и увеличение молекулярной подвижности. Таким образом, в ходе протекания автоволновых процессов как раз и создаются особо благоприятные условия для эффективного использования запасенной энергии на реализацию химических актов превращения.

ИК-спектры полимера, выделенного после прохождения автоволны полимеризации, полностью совпадают со спектрами поглощения полимера, полученного ранее в режиме пострадиационной полимеризации при расстекловывании [44]. Однако конверсия мономера при осуществлении полимеризации в автоволновом режиме существенно больше. Так, при проведении термоактивированной постпо-

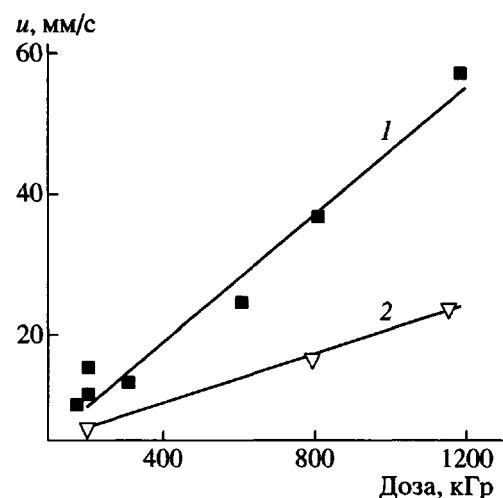


Рис. 4. Зависимость скорости распространения фронта волны криополимеризации циклопентадиена от дозы предварительного γ -облучения. Иницирование волны в нижней (1) и верхней (2) частях образца.

лимеризации при расстекловывании предельный выход полимера составляет 20% для доз 50–500 кГр, в то время как в автоволновом режиме конверсия мономера возрастает от 30% при 100 кГр до 55% при 1200 кГр. ММ полициклопентадиена, полученная в автоволновом режиме, падает с ростом дозы предварительного облучения от 10^6 до 10^4 . Однако это почти на порядок превышает ММ полимера, полученного в режиме постполимеризации при расстекловывании. Такие различия могут быть связаны с тем, что в автоволновом режиме полимеризация начинается при более низких температурах (практически при 77 К), чем в термоактивированной постполимеризации ($T_{\text{разм}} = 97$ К).

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА И ЦИАНИСТОГО ВОДОРОДА

Автоволновой режим был реализован и для реакции криосополимеризации. Локальное хрупкое разрушение предварительно радиолизованной при 77 К стеклообразной смеси HCN + ацетальдегид приводит к возникновению волны сополимеризации ацетальдегида с HCN [47]. Пороговое значение дозы γ -облучения составляет ~ 15 кГр. С увеличением дозы предварительного облучения скорость распространения фронта волны возрастает и достигает 80 мм/с для 100 кГр. Полученный в режиме автоволны сополимер бесцветный, полностью растворим в МЭК. Основные характе-

Характеристики сополимеров ацетальдегида и цианистого водорода

Доза, кГр	$M \times 10^{-3}$	Содержание азота в полимере, мол. %	Среднее число звеньев, образующих одну макромолекулу сополимера		Число макромолекул, $A \times 10^{-19}, \text{г}^{-1}$
			HCN	CH_3CHO	
15	13.5	0.8	2.4	306	1.2
40	9.0	1.28	2.6	204	2.6
50	7.8	1.59	2.8	176	3.2
90	5.0	3.95	4.5	111	5.6
140	4.0	—	—	—	7.8
200	2.2	—	—	—	13.3
220	2.2	18.6	9.1	34	14.8

ристики полученного сополимера приведены в таблице.

С увеличением дозы предварительного облучения в автоволновом режиме сополимеризации увеличивается число полимерных цепей, они становятся короче (ММ полимера уменьшается), а содержание HCN в сополимере возрастает, достигая 18.6 мол. % для дозы 220 кГр (таблица).

Описанный выше автоволновой режим сополимеризации имеет принципиальное отличие от классического жидкофазного процесса: во фронте волны скорость инициирования быстро ($t \sim 0.1 \text{ с}$) достигает максимального значения и в дальнейшем только уменьшается (накопленные при облучении активные центры только расходуются в ходе процесса). Таким образом, в результате быстрого выброса активных центров в зону реакции начальная скорость инициирования определяется исходной концентрацией накопленных стабилизованных активных центров. С учетом этого в работе [48] предложена модель, которая хорошо описывает наблюдавшиеся экспериментально особенности автоволнового режима криосополимеризации ацетальдегида с HCN.

В работах [49, 50] была предложена схема протекания сополимеризации ацетальдегида и HCN, включающая комбинацию двух механизмов – катионного и радикального. Причем при малых дозах предварительного облучения образование сополимера происходит в основном по катионному механизму. С увеличением дозы облучения начинает преобладать радикальный механизм, доля HCN в сополимере также возрастает. Принимая во внимание близость характеристик сополимеров, полученных в этих двух режимах проведения

реакции (автоволновой и термоактивированный постэффекты), можно предположить, что в автоволновом процессе криосополимеризации ацетальдегида и HCN реализуется аналогичный механизм реакции. Отметим, что автоволна сополимеризации при 77 К для других соотношений сомономеров не реализуется, что связано с существенно менее эффективным протеканием сополимеризации в кристаллической фазе, имеющейся в исходном образце.

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

КОСМОХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В заключение остановимся на возможной роли обнаруженных и исследованных криохимических цепных реакций в процессах “холодной” предбиологической эволюции вещества во Вселенной. Возможная роль молекулярного туннелирования в химических реакциях в межзвездном пространстве

ве и другие нетрадиционные механизмы внеземного образования органических веществ рассмотрены в статье [51].

Видимо, следует признать, что событию возникновения живой материи и ее дальнейшей биологической эволюции должен был предшествовать весьма длительный процесс химической эволюции вещества. Результатом такого предбиологического развития явилось возникновение и накопление "строительного материала" для создания и развития живого вещества. Под добиологическим развитием вещества понимают возникновение и накопление все более сложных молекулярных образований – аминокислот, нуклеотидов, полисахаридов и т.п., из которых в дальнейшем при биологической эволюции могли возникать основные элементы живой клетки.

Основываясь на общепринятых представлениях о динамике химических превращений, трудно себе представить, что за время существования "удобных" физических условий на Земле (температуры 250–450 К, давления 1–1000 бар и практическое отсутствие радиационных полей) могло образоваться достаточное количество "строительного материала" в нужном месте. Главным препятствием здесь является, видимо, отсутствие временного интервала, в течение которого сохраняются необходимые условия. В свое время была высказана идея использования временных и пространственных рамок Космоса для протекания предбиологической эволюции. Однако основным препятствием для развития этой идеи были общепринятые представления о динамике химического превращения. Казалось, что химические реакции в твердом теле Природа осуществляла только в геологических масштабах времени, да и то не без участия жидкой и газовой фаз, механического разрушения, высоких давлений и температур.

Изложенные выше представления об автоволновом процессе криополимеризации демонстрируют возможность образования макромолекул в условиях, близких к состоянию объектов дальнего Космоса – это низкие температуры и слабые радиационные поля. Развиваемые положения вполне правомерно привлечь для объяснения процессов "холодной" химической эволюции вещества во Вселенной. Имеется в виду образование все более усложняющихся молекул из элементов в условиях межзвездной пыли и холодных планет.

Начиная от рождения в "большом взрыве" в ходе физической эволюции вещество Вселенной могло проходить через ряд циклов сильных разогревов. Конец любого из этих циклов мог послужить отправной точкой последующей химичес-

кой эволюции вещества. Естественно, что в течение цикла разогрева вещество находилось и эволюционировало лишь в виде химических элементов. Дальнейшие космические процессы приводили к более или менее быстрому его охлаждению до температур, близких к абсолютному нулю. Образование из элементов молекул и их дальнейшее усложнение могло протекать лишь в ходе такого охлаждения. Произошло образование молекулярных газов – водорода, кислорода, азота, окиси углерода. Если эти газы вымерзли на зернышках межзвездной пыли или на холодных планетах, то на основании классических представлений дальнейшее их химическое превращение становится весьма проблематичным, даже несмотря на космические масштабы времени. Между тем на ряде планет и их спутниках имеются океаны аммиака и метана. Богато представлены эти газы и вода в межзвездном пространстве.

Можно следующим образом представить процесс образования из замороженной смеси элементов, первоначально находившихся на поверхности холодных планет и их спутников, таких соединений, как аммиак и метан. Возникающие при этом термические напряжения в твердом покрове планеты являлись инструментом его непрерывного разрушения. Такое многократно повторяющееся хрупкое разрушение замороженной смеси элементов, предварительно активированных радиацией, может привести к химическому связыванию компонентов. Подобный сценарий может разыгрываться и в межзвездных облаках – гигантских суспензиях зерен пыли в газе. Считается, что в пылинках имеются центральные ядра из кремнезема или графита, которые окружены шубой из "грязного льда" – смеси замороженных газов.

Вполне правдоподобной представляется следующая стадия химической эволюции, в которой твердый аммиак и углеводороды в результате действия положительной обратной связи между хрупким разрушением и химической реакцией на свежеобразованной поверхности превращались бы в простейшие амины. Образование же длинных полимерных цепочек при хрупком разрушении в условиях космического холода можно считать экспериментально доказанным на примерах полимеризации формальдегида и ацетальдегида.

Отметим и другую точку соприкосновения изложенных выше экспериментов с космохимическими проблемами. В космическом пространстве – гигантских облаках межзвездной пыли, кометах и других галактических структурах – HCN является весьма распространенным молекулярным образованием. Вообще молекулу HCN принято рассматривать как основу дальнейшей химической эволю-

ции, поскольку ее превращения есть прямой путь к образованию протеинов и других больших молекул. В этой связи представляет интерес химическое поведение этой простой молекулы в условиях, приближенных к космическим (низкие температуры и радиация), и ее роль в "холодной" химической эволюции Вселенной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пшежецкий В.С., Тупиков В.И. // Гетероцепные высокомолекулярные соединения. М.: Наука, 1964. С. 220.
2. Чечило Н.М., Хвилицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
3. Epstein I.R., Pojman J.A. An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics. Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos. New York: Oxford Univ. Press, 1998.
4. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Рытов Б.Л. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1813.
5. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1102.
6. Даутян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Даутян Д.С., Абросимов А.Ф., Савченко В.И. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 232, 242, 249.
7. Колмогоров А.Н., Петровский И.Г., Пискунов Н.С. // Бюлл. МГУ. Секция А. 1937. № 6. С. 1.
8. Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 12. № 1. С. 100.
9. Зельдович Я.Б., Баренблatt Г.И., Либрович В.Б., Махиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.
10. Кирюхин Д.П., Каплан А.М., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 10. С. 2115.
11. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 565.
12. Долотов С.М., Южакова О.А., Герасимов Г.Н., Абкин А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 2. С. 557.
13. Mansueto E.S., Ju C.Y., Wight C.A. // J. Polym. Chem. 1989. V. 93. № 5. P. 2143.
14. Мисочко Е.Я., Бендерский В.А., Гольданский В.И., Кононихин В.В. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 316. № 2. С. 403.
15. Mansueto E.S., Wigth C.A. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 1502.
16. Долотов С.М., Герасимов Г.Н., Абкин А.Д. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. № 2. С. 384.
17. Мисочко Е.Я., Уайт Ч.А., Ветошкин Е.В., Бендерский В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 1993. № 4. С. 687.
18. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. № 4. С. 388.
19. Kiryukhin D.P., Barkalov I.M., Goldanskii V.I. // Chem. Phys. 1979. V. 76. № 11/12. P. 1013.
20. Герасимов Г.Н., Абкин А.Д. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 162.
21. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 6. С. 774.
22. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 514.
23. Barkalov I.M., Kiryukhin D.P. // Int. Rev. Phys. Chem. 2000. V. 19. № 1. P. 1.
24. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986.
25. Benderskii V.A., Makarov D.E., Wight C.A. // Adv. Chem. Phys. V. 88. New York: Wiley, 1994.
26. Герасимов Г.Н., Базилевский М.В., Тихомиров В.А., Абкин А.Д. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1379.
27. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Китроский Л.Н., Петроценко С.И., Тихомиров В.А. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1134, 1140.
28. Базилевский М.В., Герасимов Г.Н., Петроценко С.И. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 2. С. 162.
29. Мисочко Е.Я. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 6. С. 429.
30. Bareiko V.V., Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. // Adv. Chem. Phys. 1988. V. 74. P. 339.
31. Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 3. С. 353.
32. Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 3. С. 165.
33. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
34. Барамбайм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
35. Броек Д. Основы механики разрушения. М.: Высшая школа, 1980.
36. Хайнеке Н. Трибохимия. М.: Мир, 1987.
37. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
38. Барелко В.В., Баркалов И.М., Ваганов Д.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П. // Хим. физика. 1983. № 7. С. 980.

39. Кичигина Г.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 4. С. 543.
40. Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М. // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. № 2. С. 103.
41. Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 1991. Т. 25. № 3. С. 195.
42. Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 654.
43. Кичигина Г.А., Занин А.М., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С. 672.
44. Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Занин А.М., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1094.
45. Кабанов В.А., Сергеев В.Г., Луковкин Г.М., Барановский В.Ю. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 6. С. 1410.
46. Сергеев Г.Б., Комаров В.С., Бехтерев В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2589.
47. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 236.
48. Баркалов И.М., Можаев П.С., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 6. С. 1040.
49. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Можаев П.С., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 7. С. 1109.
50. Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Mozhaev P.S., Barkalov I.M. // Eur. Polym. J. 1997. V. 33. № 10–12. P. 1685.
51. Гольданский В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 3. С. 409.

The Autowave Regimes of Cryopolymerization

D. P. Kiryukhin and I. M. Barkalov

*Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—The autowave cryopolymerization of various monomers in the crystalline and glassy state can be initiated at a temperature in the range from 4.2 to 77 K by local brittle fracture in the samples preliminarily radiolyzed at the same temperature. The chemical reaction, initiated by discontinuity in the solid sample, leads to development of the fracture process as a result of the temperature and density gradients arising in the course of the reaction. This factor, in turn, stimulates the reaction. Thus, a kind of the mechanoenergetic feedback chain is realized in the system studied. The main results of investigations of the autowave cryopolymerization processes are illustrated by data on the homopolymerization of acetaldehyde and cyclopentadiene and the copolymerization of acetaldehyde with hydrogen cyanide. The concept of self-organized autowave transformations can be used to explain the “cold” chemical evolution of matter in the Universe.