

УДК 541.64:542.952

УСПЕХИ И ПРОБЛЕМЫ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

© 2004 г. А. Д. Помогайло, Г. И. Джардимиева

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семенова, 1

Поступила в редакцию 22.07.2003 г.

Принята в печать 10.11.2003 г.

Проанализированы экспериментальные результаты по изучению фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитратов металлов. Процесс протекает в расплаве мономеров при атмосферном давлении в отсутствие химических инициаторов и активаторов. На основании изучения кинетических закономерностей термолиза комплексов и превращений продуктов газовыделения сделан вывод о том, что инициирующими частицами в таких системах являются оксиды азота (NO_2 , NO , N_2O), образующиеся при частичном термодеструкции азотокислых групп. Впервые показана возможность осуществления фронтальной сополимеризации металлосодержащих мономеров между собой и с традиционными мономерами. Последующий контролируемый термолиз образующихся металлополимеров, либо регулируемый переход фронтальной полимеризации в режим горения приводят к формированию металлополимерных нанокомпозитов, полиметаллических керамик. Разработан новый подход к одностадийному получению палладиевых закрепленных катализаторов путем фронтальной полимеризации акриламидного комплекса на поверхности неорганических оксидов.

ВВЕДЕНИЕ

Явление фронтальной полимеризации как процесса превращения мономера в полимер в локализованной реакционной зоне и в послойном режиме, распространяющимся по всему объему, было впервые обнаружено в 70-х годах Н.С. Ениколовым с сотрудниками [1, 2] и представляет собой одну из ярчайших страниц его многообразного научного творчества. В настоящее время изучение особенностей макрокинетики и динамики фронтальной полимеризации, а также математическое моделирование самораспространяющихся полимеризационных процессов получило широкое развитие и используется на практике [3–8]. Фронтальная полимеризация имеет ряд преимуществ по сравнению с обычной объемной полимеризацией, существенные из которых следующие: низкие энергетические затраты, высокие скорости и непродолжительные времена реакции, глубокие степени конверсии и возможность проведения полимеризации в чистом мономере без растворителя, что важно в аспекте решения экологических проблем и т.д. Реализующийся послойный режим обеспечивает значительное улуч-

шение однородности состава полимерных цепей, несмотря на большее значение конверсии по сравнению с классической радикальной полимеризацией [9]. Формирование и стабилизация фронтальных режимов осуществляются благодаря химическому тепловыделению и его передаче посредством теплопроводности. В этом отношении предпочтительными являются высокоэкзотермические процессы, при которых теплота реакции будет превосходить тепловые потери. Для большинства систем, полимеризующихся по свободно-радикальному механизму, тепловые эффекты полимеризации достаточно велики (до 100 кДж/моль). Температура фронта должна быть также высокой. Ее величина определяется энталпией реакции, теплоемкостью и плотностью реакционной среды, а также значениями тепловых потерь.

Наиболее детально исследована фронтальная полимеризация жидких мономеров, таких как бутил- или метил(мет)акрилаты, диметакрилат триэтиленгликоля, метакриловая кислота и другие в растворе или в конденсированной фазе, описаны случаи фронтальной полимеризации некоторых твердых мономеров в присутствии инициаторов [10, 11]. Нами в 80-х годах XX века впервые обнаружена фронтальная полимеризация металлосо-

E-mail: adpomog@icp.ac.ru (Помогайло Анатолий Дмитриевич).

Таблица 1. Данные элементного анализа и некоторые характеристики акриламидных комплексов нитратов переходных металлов

Комплекс	Цвет	$T_{\text{пл}}$, К	Элементный анализ, мас. % (найдено/вычислено)			
			C	H	N	Mt
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{AAm})_4$	Коричневый	402	27.4/27.0	3.8/4.7	18.6/16.5	10.6/10.9
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{AAm})_4$	Белый		20.5/21.8	3.0/2.8	14.3/14.9	30.2/31.7
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{AAm})_4$	Белый		24.1/25.8	3.2/3.6	17.0/17.5	14.4/15.9
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Розовый	351–352	28.6/29.6	4.4/5.0	16.7/16.7	11.6/11.7
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Светло-зеленый	351–352	28.6/29.7	4.8/5.2	16.7/15.2	11.7/11.1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4$	Голубой	400	30.5/34.2	4.3/5.6	17.8/16.9	13.5/13.2
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белый	348–149	28.3/28.9	4.7/5.0	16.5/16.6	12.8/10.3
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белый		25.6/27.9	4.4/4.9	15.1/15.6	—
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белый	352–353	28.1/28.8	4.5/4.8	16.3/16.8	10.9/11.0
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белый		24.8/24.0	4.1/3.6		14.4/14.3
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Белый		21.8/22.1	3.5/3.7	12.2/12.9	30.6/31.8
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_2$	Светло-коричневый		19.0/19.4	2.5/2.7	15.1/15.0	—

держащих мономеров (**MCM**) в конденсированной фазе [12–14]. Такой способностью обладают акриламидные (**AAm**) комплексы нитратов металлов общей формулы $\text{Mt}(\text{NO}_3)_x \cdot 4\text{AAm}$, где $\text{Mt} = \text{Fe(III)}$, Bi(III) , Y(III) , $x = 3$; Cu(II) , $x = 2$; $\text{Mt}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Mt} = \text{Co(II)}$, Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Mn(II) , Ba(II) , Pb(II) ; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{AAm}$. Фронтальная полимеризация этих **MCM** представляет собой первый описанный в литературе случай чисто термического инициирования самораспространяющегося полимеризационного процесса. Как

будет показано ниже, в этой проблеме важны два аспекта: структурный и энергетический.

В настоящем обзоре подытожены основные экспериментальные результаты, полученные авторами и их коллегами за последние годы по изучению фронтальной полимеризации акриламидных комплексов нитратов металлов, свойствам образующихся продуктов, возможностям формирования сополимеров, наполненных систем и нанокомпозитов, полиметаллических керамик, гетерогенизованных катализаторов – всему спектру материалов, исследованию которых была посвящена научная жизнь Николая Сергеевича Ениколопова.

СТРУКТУРНЫЙ АСПЕКТ

Акриламидные комплексы нитратов металлов синтезированы замещением кристаллизационной воды в кристаллогидрате нитрата металла молекулами **AAm**. Состав комплексов по данным элементного анализа приведен в табл. 1. Молекулярная структура исследуемых акриламидных комплексов подтверждена с помощью РСА [15, 16].

Акриламидный мономер **Co(II)** состоит из комплексных октаэдрических катионов $[\text{Co}(\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ симметрии $(\bar{1})$ и

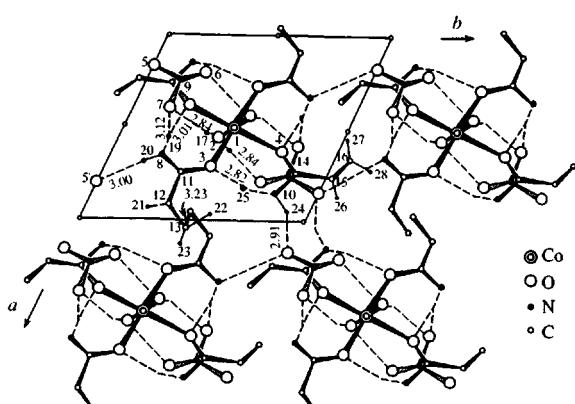


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

анионов NO_3^- , объединенных между собой системой водородных связей (рис. 1). Октаэдрическое окружение Co^{2+} составляют атомы кислорода четырех молекул ААм и двух молекул воды, т.е. координация ААм осуществляется через кислородные атомы амидных групп. Молекулы ААм в кристалле плоские. Важно отметить, что длина двойных связей лигандов неодинакова ($\text{C}(15)-\text{C}(16) = 1.298 \text{ \AA}$, $\text{C}(12)-\text{C}(13) = 1.318 \text{ \AA}$); это, вероятно, объясняется участием $\text{C}(12)$ и $\text{C}(16)$ в межмолекулярном взаимодействии. Заметно сокращенному межмолекулярному контакту $\text{C}(13)\dots\text{C}(13)' = 3.23 \text{ \AA}$ соответствует более длинная связь $\text{C}(12)=\text{C}(13)$. Таким образом, ее можно рассматривать в качестве существующей "заготовки" для полимеризации, в которой задано взаимное расположение соответствующих атомов.

Акриламидный комплекс Cu(II) образован нейтральными центросимметричными молекулами $[\text{Cu}((\text{O})\text{C}(\text{NH}_2)\text{CHCH}_2)_4(\text{NO}_3)_2]$, объединенных системой водородных связей (рис. 2). Полиэдр меди(II) включает четыре атома кислорода молекул ААм, локализованных в одной плоскости с Cu, и два атома кислорода групп NO_3^- , дополняющие полиэдр Cu до искаженного октаэдра в соответствии с эффектом Яна-Теллера ($4+2$). Длина экваториальных связей Cu–O 1.952–1.958 Å, аксиальных – 2.455 Å. Анализ межмолекулярных расстояний между атомами C(2), C(3), C(4) и C(5), которые могли бы участвовать в полимеризации в случае разрыва двойных связей $\text{C}(2)=\text{C}(3)$ и $\text{C}(4)=\text{C}(5)$, показал, что они превышают 3.5 Å. Вероятно, такое значительное удаление двойных связей друг от друга в исследованной структуре отражает неспособность данного мономера к полимеризационным превращениям во фронтальном режиме.

Итак, акриламидные комплексы нитратов металлов являются удобными объектами фронтальной полимеризации в структурно-химическом аспекте: ориентация их молекул оптимальна для образования химических связей между ними, а рост цепей может происходить в плоскости своеобразных "заготовок"-стопок, которыми являются плотно упакованные параллельно друг другу молекулы металломономеров. Как известно [17], независимо от способа инициирования твердофазной полимеризации в основу ее кинетической схемы положены следующие предпосылки:

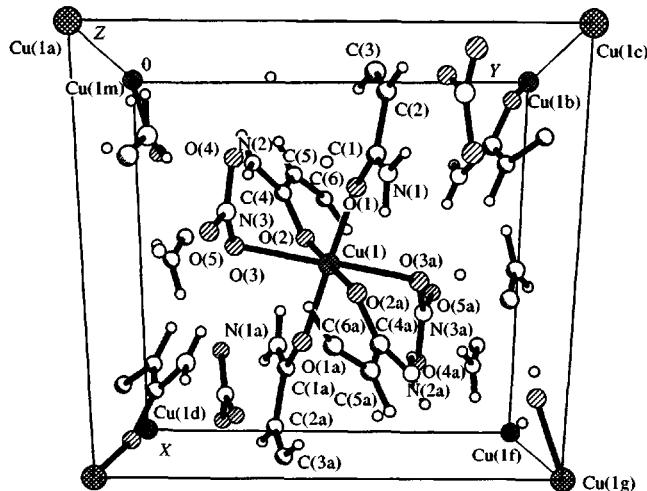


Рис. 2. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4$.

пространственное перемещение растущих макрорадикалов и их столкновение с молекулами мономера происходят лишь в результате актов роста цепи (из-за почти полного отсутствия поступательной диффузии реагирующих частиц); неоднородности кристаллической решетки (дислокации, трещины, вакансии и т.д.) являются местами обрыва растущих цепей. При этом анизотропия реакционной способности макромолекул, растущих в кристаллической решетке, определяет их преимущественный рост вдоль одной из кристаллографических осей.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ В ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Как отмечалось выше, фронтальная полимеризация реализуется при специфической комбинации теплофизических характеристик полимеризующейся среды – высокой экзотермичности реакции и низкого коэффициента теплопроводности мономер-полимерной смеси и детально исследована в основном для жидких мономеров при радикальном инициировании, высоких температурах и давлениях [8, 11]. Для акриламидных комплексов нитратов металлов в режиме фронтальной полимеризации реакция протекает в наиболее мягких условиях, известных для процессов такого типа: при атмосферном давлении и термическом инициировании в отсутствие химических инициаторов и активаторов [18–22]. При анализе установления стационарного распространения

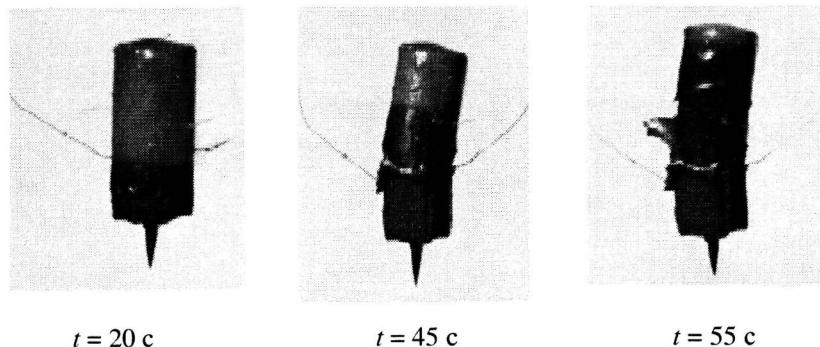


Рис. 3. Фотомонтаж динамики распространения фронта полимеризации акриламидного комплекса никрата Co(II).

фронта необходимо учитывать как кинетические, так и теплофизические параметры.

В режиме стационарного распространения тепловой волны полимеризация осуществляется в узком температурном интервале, близком к адиабатическому разогреву реакционной массы. В экспериментах по фронтальной полимеризации тепловая волна распространялась при внесении теплового возмущения на короткий период (~10 с) в концевую часть спрессованного в виде цилиндра образца мономера. При этом визуально наблюдали появление зоны расплава (фазовый переход первого рода) и изменение окраски (по перемещению границы которой и контролировали скорость реакции): от розового до темно-вишневого для АAm-комплекса нитрата Co(II) (рис. 3), от светло-зеленого до зеленого для нитрата Ni(II),

от белого до светло-розового для нитрата Mn(II), от белого до светло-желтого для нитрата Zn(II), от коричневого до черного для нитрата Pd(II). Поскольку характер теплового движения в расплаве вблизи $T_{\text{пл}}$ остается практически таким же, что и в твердом теле (малые колебания частиц около положения равновесия), можно ожидать, что в расположении мономерных частиц почти сохраняется ближний порядок, а возможно, и некоторая степень дальнего. Скорее всего расплав мономер-полимерной смеси в таких системах включает сложные ассоциаты, содержащие десятки и сотни молекул, которые состоят из связанных друг с другом слоев по аналогии с высокодисперсными частично ориентированными кристаллитами субмикроскопических размеров в твердых телах [23]. Детальное исследование механизма полимеризации требует дополнительных исследований. Кинетические кривые фронтальной полимеризации включают два участка, соответствующие неуставновившемуся и стационарному режиму распространения волны. Однако независимо от температуры инициирования – “зажигания” T_3 наблюдается постоянная скорость процесса (рис. 4). В некоторых случаях на поверхности образцов появляются спиралевидные линии, которые могут переходить в кольца.

Инициирование реакции оказалось оптимальным в температурном интервале 413–493 К. Ниже указанного интервала полимеризационная волна не возникала, а выше формировался фронт глубокого окисления с образованием оксидных и карбидных форм металла. Установлено, что изменение температуры инициирования существенно не влияет на скорость распространения фрон-

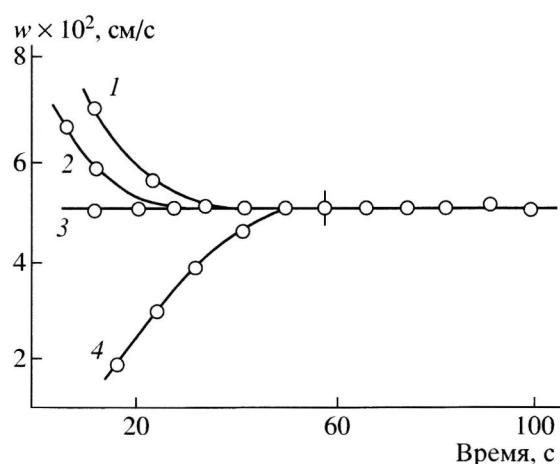


Рис. 4. Зависимость скорости фронтальной полимеризации акриламидного комплекса Co(II) от температуры “зажигания”. $T = 573$ (1), 523 (2), 453 (3) и 393 К (4).

та w и максимальную температуру фронта реакции T_{\max} (табл. 2).

Ширина реакционной зоны (температурный профиль реакции представлен на рис. 5), включающей как зону прогрева, так и зону самой реакции, составляет несколько миллиметров. Для комплексов Ni(II)-AAm и Cd(II)-AAm T_{\max} фронта равны 488 и 483 К соответственно, а скорости значительно отличаются: 1.4×10^{-2} и 7.0×10^{-2} см/с. При этом ширина реакционной зоны также изменяется. Очевидно, что природа металла сильно влияет на реакционную способность кратной связи AAm. Так, для акриламидного комплекса Fe(III) уже при 453 К формируется движущийся фронт горения ($w = 2.4 \times 10^{-2}$ см/с, $T_{\max} = 597$ К), возможно, связанный с образованием пироформального железа. Кинетические исследования показали очень высокую активность во фронтальной полимеризации акриламидного комплекса Pd(II), для которого температура зажигания (353–373 К) оказалась гораздо ниже, чем для других комплексов. При более высоких температурах зажигания (423–443 К) также наблюдается режим горения. Несмотря на различные экспериментальные попытки, не удается подобрать условия полимеризации во фронтальном режиме для комплекса Cu(II)-AAm, как и при радикальной полимеризации мономеров других типов на основе Cu(II) [14]. Вероятно, это связано с особенностями как пространственной (рис. 2), так и электронной структуры данного комплекса. Определяющими факторами являются значительное удаление двойных связей в кристаллической решетке, что не позволяет реализоваться самораспространяющемуся процессу, с одной стороны, и легкость восстановления Cu(II) \rightarrow Cu(I) с участием образующихся радикалов, с другой. Иными словами, реакция роста цепи для такого мономера не конкурентоспособна с редокс-процессом.

Существенное влияние на скорость перемещения фронта оказывают параметры, определяющие теплофизические характеристики: уменьшение диаметра образца и его плотности приводят к снижению w за счет большого теплоотвода и соответственно меньшего разогрева полимеризующейся системы. Как известно, условия возникновения различных режимов (непосредственно химического превращения или стефановского режима, в котором химической конверсии предшествует фазовый переход) зависят от соотноше-

Таблица 2. Значения скоростей w и T_{\max} фронтальной полимеризации комплекса $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot \text{H}_2\text{O}$ в зависимости от температуры инициирования ($d = 1.2$ см)

T_i , К	$w \times 10^2$, см/с	T_{\max} , К
413	4.8	488
433	4.8	483
353	4.1	483
473	4.2	483

ния между температурой фазового перехода и температурой волны горения [24]. При этом сочетание эндотермических и экзотермических процессов, возникающих вблизи фронта реакции, приводит к брутто-экзотермическим эффектам, что в конечном итоге поддерживает фронтальный режим химического превращения. Описание теплофизических свойств и стабилизации фронтальных режимов таких систем представляет собой сложную задачу. Лишь недавно [25, 26] при разработке математической модели фронтальной полимеризации был сделан акцент на изучении процесса теплообмена, осложненного фазовыми переходами в движущемся узком слое системы. Модель сформулирована как одномерная сопряженная задача для двух полупространств с источником тепловыделения на их движущейся границе сопряжения. Инициация фронтального режима в ней моделируется температурной ступенькой на границе сопряжения в момент времени $t = 0$. Рассмотрен случай, когда реагирующий тонкий слой, окруженный жидкой фазой, движется с той же скоростью, что и сама жидккая фаза. В первом приближении эту картину можно описать

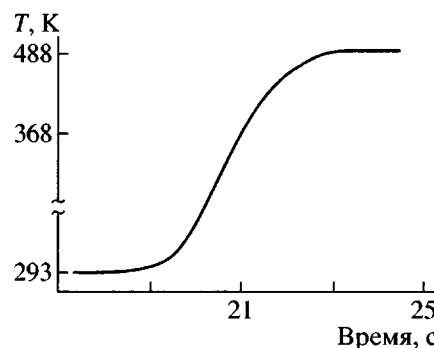


Рис. 5. Температурный профиль полимеризационного процесса во фронтальном режиме для $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. $T_i = 413$ К, $d = 1.2$ см, $\rho = 1.38$ г/см³.

как вынос тепла жидкой фазой из каждого элементарного объема системы пропорционально градиенту и скорости фронта. Таким образом, в такой модели рассматривается конвективный перенос тепла со скоростью, при которой зависимость температуры во фронте от времени dy/dt , изменяется в ходе реакции. В рамках такого подхода математическая формулировка модели имеет вид

$$\left. \begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_0 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \\ & -\infty < x \leq y(t), \quad t > 0; \quad y(t) \leq x < \infty, \quad t > 0 \\ & T(-\infty, t) = T_1 (\text{const}); \quad T(\infty, t) = T_0 (\text{const}) \\ & T(x, 0) = \begin{cases} T_1, & -\infty < x < y(0) \\ T_0, & y(0) < x < \infty \end{cases} \\ & T(y(t) - 0, t) = T(y(t) + 0, t) \\ & \alpha_1 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) - 0, t) = \frac{Q dy}{C dt} + \alpha_0 \frac{\partial T}{\partial x} (y(t) + 0, t) \end{aligned} \right\}$$

Здесь α_0, α_1 – коэффициенты температуропроводности в фазах, Q – теплота фазового перехода, C – теплоемкость.

Отметим, что тепловыделение в рассматриваемой системе учитывается только во фронте волны и составляет тепловое соотношение для градиентов на границе сопряжения. Тепловыделение связано непосредственно со скоростью фронта, тем самым его связь с другими термодинамическими потенциалами остается не доопределенной. Это позволяет рассмотреть задачу, в которой величина dy/dt может быть произвольной или она может быть выбрана в соответствии с результатами экспериментальных исследований. Этот подход позволил получить удовлетворительное соответствие вычисленных параметров с экспериментально наблюдаемыми. В частности, в случае фронтальной полимеризации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значения параметров $\alpha_0 = 1.4231 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$, $\alpha = 1.1709 \times 10^7 \text{ м}^2/\text{с}$, $T_0 = 450 \text{ К}$, $T = 490 \text{ К}$, $Q = 1.19 \times 10^5 \text{ Дж/кг}$, $C = 1.1 \times 10^3 \text{ Дж/кг К}$.

О МЕХАНИЗМЕ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАЛЛОМОНОМЕРОВ

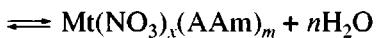
Радикальный характер полимеризации исследуемых комплексов во фронтальном режиме под-

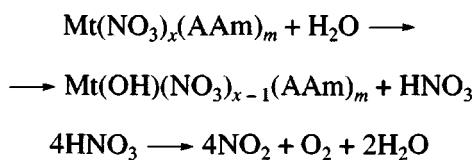
твержден специальными опытами с добавлением в систему ловушек радикалов (антрацен, гидрохинон), которые ингибирировали процесс уже при концентрации 0.5%.

Концентрация ингибитора, мас. %	0	0.001	0.01	0.05	0.5	1.5	3.0
Скорость $w \times 10^2$, см/с	2.1	0.5	0.3	0.2	0	0	–

При этом важно отметить, что исходный AAm, а также его комплексы с хлоридами, бромидами, перхлоратами переходных металлов в аналогичных условиях не полимеризуются, что подтверждает уникальную роль группы NO_3^- в этом процессе. Кроме того, полимеризация происходит в присутствии воздуха, в инертной атмосфере (в оболочке из эпоксидной смолы), в вакууме или в “самогенерируемой” атмосфере. Так, в ходе фронтальной полимеризации методом масс-спектроскопии установлено частичное выделение N_2O , NO , NO_2 и паров H_2O . Обращает на себя внимание тот факт, что элементный состав продуктов фронтальной полимеризации почти таков же, что и состав мономера. Это свидетельствует о незначительном вкладе газовыделения в состав конечных продуктов полимеризации.

Общий анализ картины наблюдаемых превращений во фронте для акриламидных комплексов нитратов металлов указывает на саморегулирующийся характер системы и позволяет сделать ряд предположений относительно механизма полимеризации. Внесение теплового возмущения ($T_s > 393 \text{ K}$) приводит к распаду незначительного, но достаточного для инициирования, количества нитрогрупп с образованием свободнорадикальных частиц NO_2 . Хорошо известны примеры инициирования AAm частицами NO_2 в растворах воды, ДМФА, ДМСО [27] или кислотного катализа формирования центров полимеризации [28], особенно в присутствии комплексообразующих солей [29]. Появление NO_2 в системе возможно также за счет частичного гидролиза нитратных комплексов водой, выделяющейся при дегидратации, например, по схемам





С учетом этого возможный механизм инициирования и роста цепи в расплаве мономер-полимерной смеси металломономера может быть представлен следующим образом:

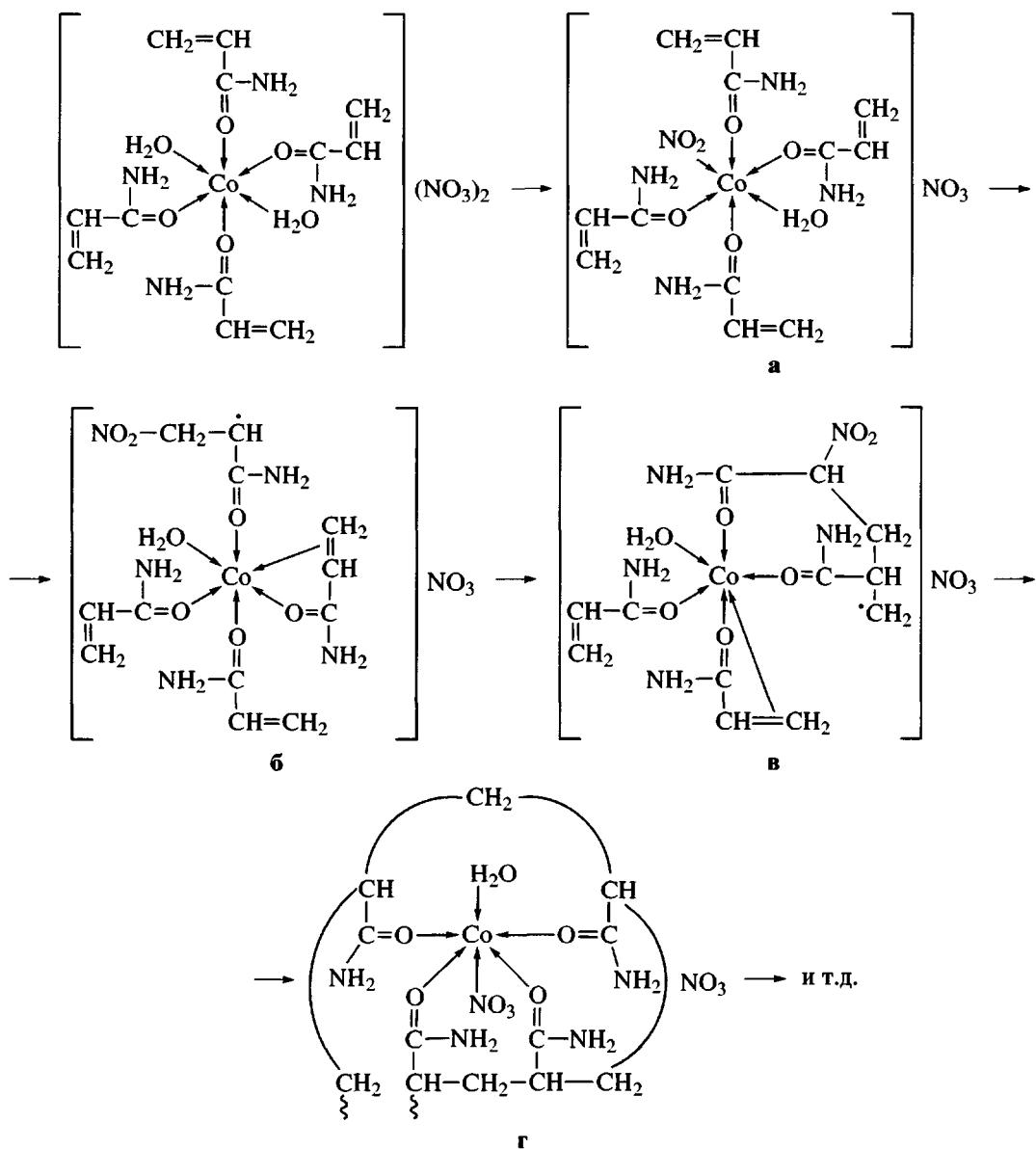


Схема 1

Скорее всего процессы выделения молекулы воды и формирования частиц NO_2 в режиме перемещения узкой зоны (фрона расплава) носят согласованный характер (схема 1, а, б): NO_2 занимает вакансию в координационной сфере Co^{2+} , освобождающуюся после удаления одной молекулы

H_2O . Такое предположение основывается на известных фактах [30] о неизменности координационного числа при плавлении кристалла. Образование инициирующих частиц осуществляется в координационной сфере шестикоординированного металла, что существенно облегчает энергети-

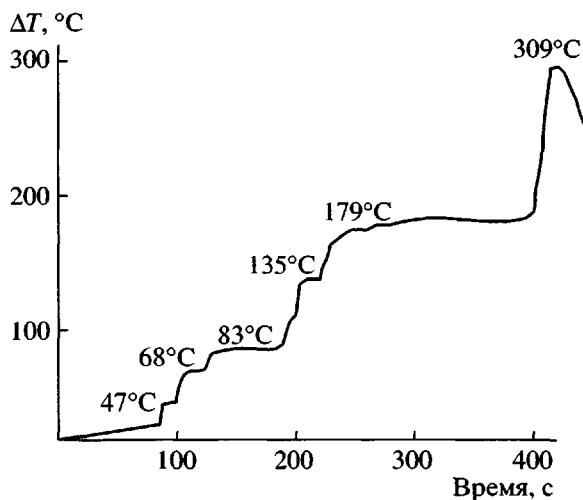


Рис. 6. Термограмма структуры волнового превращения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кварцевая ампула, $d = 20$ мм, $l = 30$ мм, термопара хромель–алюмель.

ческие затраты, необходимые для раскрытия кратной связи одной из акриламидных групп. Рост цепи происходит через предварительное π -координирование двойной связи мономера (схема 1, в) с атомом Со (одновременно этим достигается и его устойчивое б-координированное состояние). Серия таких последовательных превращений с вовлечением соседних структурно организованных молекул металломономера приводит к формированию металлополимерной цепи (схема 1, г).

Детали такого самосогласованного механизма требуют уточнения, как и состояние воды в образовавшемся металлополимере. Обрыв цепи может осуществляться как по моно-, так и бимолекулярному механизму, в том числе включая и неоднородности кристаллической решетки, появляющейся после прохождения фронта реакции и остыивания прореагировавшей массы. Кроме того, при росте цепи в расплаве возникают структурно напряженные макромолекулярные комплексы; пути релаксации напряжений в таких системах требуют самостоятельных исследований.

Следует отметить, что быстрый фронт полимеризации, возникающий сразу же после плавления мономера, и формирование полимерной матрицы способствуют, по-видимому, капсулированию нитрогрупп и предотвращают их дальнейший распад. Тепловыделение в результате полимеризации обеспечивает прогревание соседнего слоя и

его плавление, что позволяет распространяться фронту от слоя к слою. Вероятно, при определенных температурных условиях доминирующую роль в распространении фронта могут играть и нетепловые механизмы (например, фильтрационный транспорт). Все эти факты вкупе, видимо, и предотвращают режим горения в процессе фронтальной полимеризации, несмотря на то, что в системе содержится достаточное количество окислителя (нитрогрупп). Тем не менее при определенных условиях, как уже отмечалось выше, такой механизм может реализоваться.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ

Поскольку фронтальная полимеризация анализируемых металломономеров является суммарным многоступенчатым процессом, рассмотрим одну из основных его стадий – термические превращения в контролируемых условиях. Сложный характер термопревращений комплексов АAm обусловлен перекрыванием теплот физических и химических процессов [31]. Непосредственно за эндо-эффектом, отнесенным к процессу плавления, следует экзо-эффект полимеризации с $T_{\max} = 358$ К (AAm комплекс нитрата Cd(II)), 373 К (AAm комплексы нитратов Co(II) и Ni(II)), 403 К (AAm комплекс нитрата Zn(II)), 438 К (AAm комплекс нитрата Fe(III)), не сопровождающийся потерей массы, за исключением комплекса Fe(III). При этом плавлению комплексов (эндо-эффекты в интервале 333–353 К) предшествует дегидратация (малые эндо-эффекты при 303–318 К). Так как ни одна из развитых до настоящего времени теорий твердого тела не дает ответа на вопрос о пределе устойчивости кристаллической твердой фазы с повышением температуры, эти проблемы решаются экспериментально в каждом конкретном случае. Действительно, температурное сканирование методом оптической спектроскопии демонстрирует следующую картину термопревращений. При 333–358 К наблюдается выделение жидкой фазы, в которой присутствуют монодисперсные твердые бесцветные частицы. Повышение температуры до 361–385 К приводит к образованию сплошного твердого, оптически активного (в скрещенных поляроидах) материала. При 385 К оптическая активность исчезает, что может быть связано либо с химичес-

ким превращением, либо с переходом образца в изотропную модификацию. При $T > 385$ К до 413 К вновь происходит образование жидкой фазы и растворение твердого вещества (вязкий расплав). При $T > 453$ К наблюдается интенсивное газовыделение с образованием оптически активной твердой фазы. Прозрачность образца исчезает при 483 К.

По данным термометрического анализа характер зависимости $T = f(t)$ (рис. 6) имеет несколько квазистационарных участков при 320, 341, 356, 407, 453 и 582 К, которые согласуются с указанными выше основными стадиями термического превращения акриламидного комплекса нитрата кобальта.

Протекание термополимеризации комплексов подтверждается данными ИК-спектров: так, в образующихся продуктах исчезают валентные колебания $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$.

Качественный фазовый анализ методом рентгеновской дифрактометрии с разрешением по времени в режиме полимеризационной волны показал (рис. 7), что до 323 К изменений дифракционной картины, характерной для исходного кристаллического мономера, не происходит. Выше этой температуры появляются слабые рефлексы, указывающие на зарождение новой фазы. Выдержка при постоянной температуре (343 К) приводит к увеличению интенсивности линий этой фазы, а через несколько минут на рентгенограмме появляется еще ряд пиков, принадлежащих другой высокотемпературной фазе. При 363 К эти преобразования заканчиваются и образуется чистая высокотемпературная фаза, предшествующая полимеризации. Конечная рентгенограмма соответствует аморфному полимеру, вместе с тем на ней имеется хорошо выраженный пик с межплоскостным расстоянием 8.6 Å, который согласуется с соответствующим пиком в мономере и указывает на некоторую кристалличность формирующегося продукта, что согласуется с наличием по крайней мере ближнего порядка в полимеризующейся системе. Как известно [30], переход из твердого кристаллического состояния в изотропное жидкое (включая расплав) происходит постадийно, в некотором температурном интервале. При этом каждая стадия характеризует определенный этап разрушения кристаллической структуры. Действительно, проведенные иссле-

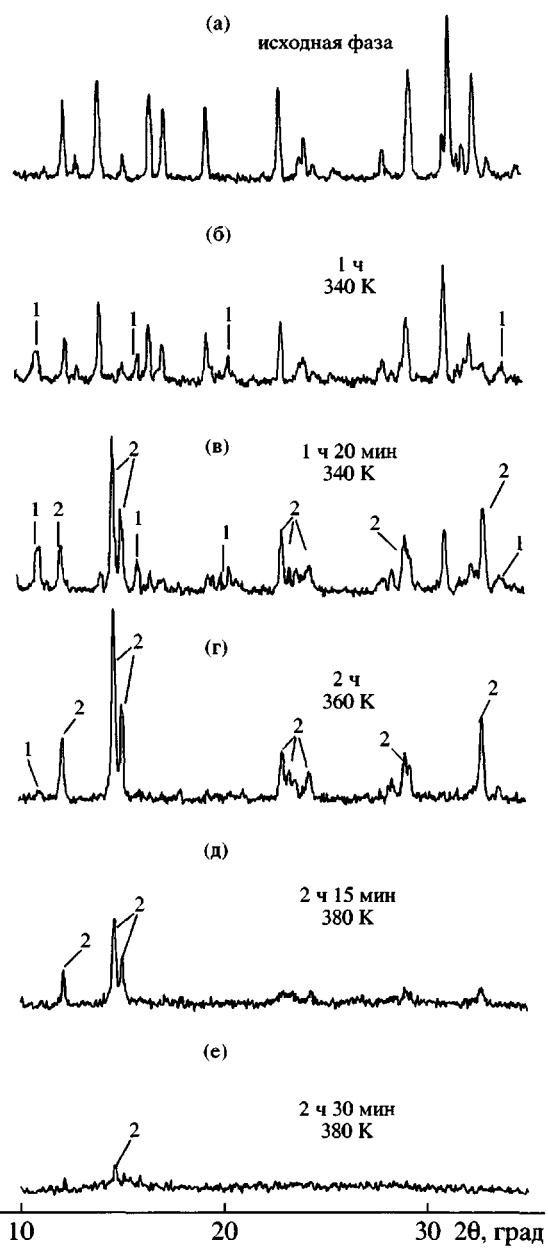


Рис. 7. Рентгенограммы образцов акриламидного комплекса нитрата Co(II): а – исходный мономер, б, в – появление монокристаллогидрата 1, г – безводная фаза 2, д – смесь фазы 2 и полимерного продукта, е – полимерный продукт.

дования подтверждают стадийность термического превращения в анализируемой системе: исходный мономер вначале теряет одну молекулу воды с образованием монокристаллогидрата, отщепление второй молекулы воды способствует формированию безводной фазы и далее происходит полимеризация. Специальными исследованиями показано, что дегидратация мономера при 343 К в течение 12 ч сопровождается потерей массы, со-

Таблица 3. Температуры плавления и полимеризации АAm-комплексов переходных металлов и АAm

Соединение	Эндо-эффект	Экзо-эффект	
	T , К	$T_{\text{нач}}$, К	$T_{\text{макс}}$, К
AAm	358	378	398
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{AAm})_4$	341	408	438
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	333	353	373
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	353	353	373
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	343	373	403
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	348	348	358

ответствующей отщеплению двух молекул воды. Рентгенограмма этого образца аналогична рентгенограмме безводной фазы. Следует подчеркнуть, что процесс дегидратации является обратимым, по данным рентгенограмм, безводная фаза переходит в одну стадию в кристаллогидрат с двумя молекулами воды.

Для сопоставительного анализа было проведено термическое исследование исходного АAm в аналогичных условиях. Оказалось, что введение атома металла в мономерное звено приводит, по данным ДТА, к снижению $T_{\text{макс}}$ эндо- и экзо-эффектов (табл. 3). Сравнивая ход термодеструкции АAm комплексов нитратов металлов при скорости нагрева 10 град/мин и массе образцов 60 мг, можно отметить, что их термоустойчивость повышается в ряду ионов металлов (в скобках температура (К) и потеря массы (%) соответственно):

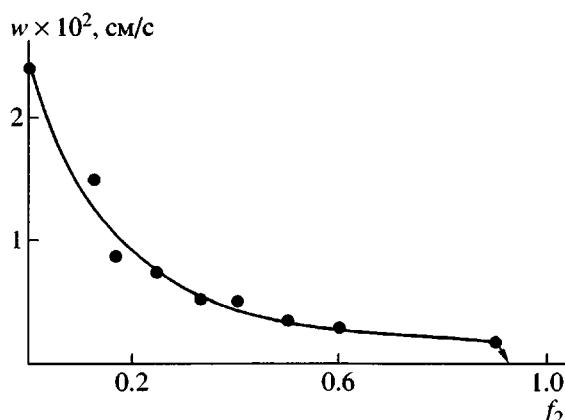


Рис. 8. Зависимость скорости фронтальной сополимеризации в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_1) – малеиновая кислота (M_2) от мольной доли M_2 . $T_3 = 433$ К, $d = 0.8$ см.

$\text{Co}^{2+}(503, 51.7)-\text{Zn}^{2+}(533, 43.0)-\text{Ni}^{2+}(533, 38.6);$
 $\text{Zn}^{2+}(533, 43.0)-\text{Cd}^{2+}(523-588, 41.3).$

Таким образом, акриламидные металломономеры обладают оптимальным структурным и энергетическим соответствием для осуществления полимеризации во фронтальном режиме. Уникальны ли в этом смысле акриламидные комплексы металлов? Скорее всего, нет. Уже после наших первых публикаций появилось сообщение [32] о спонтанном взрывном разложении бутилвинилсульфоксидных (БВСО) комплексов нитратов трехвалентных металлов общего формулы $M(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{BSCO}$, образующихся за счет ван-дерваальсовых и координационных взаимодействий ($Mt = \text{Fe}, \text{Cr}$ и Co). Наиболее нестойки комплексы железа, разлагающиеся со взрывом (!) при 293–313 К, хрома при $T > 323$ К и кобальта – при $T > 333$ К. Авторы пришли к заключению, что это связано с тепловым взрывом, обусловленным спонтанной полимеризацией пространственно организованных комплексов. По-видимому, в таких системах не удается осуществить фронтальную полимеризацию из-за полного разложения нитрогрупп этих соединений.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРАТОВ МЕТАЛЛОВ ВО ФРONTАЛЬНОМ РЕЖИМЕ С ТРАДИЦИОННЫМИ МОНОМЕРАМИ И МЕЖДУ СОБОЙ

Теплофизические характеристики рассматриваемых систем таковы, что позволяют осуществлять не только гомо-, но и фронтальную сополимеризацию как разнометаллических металломономеров, так и их сополимеризацию с традиционными мономерами. При этом фронтальная сополимеризация позволяет вовлечь в такие процессы мономеры, которые не способны полимеризоваться в самоподдерживающемся режиме. Исследования в области фронтальной сополимеризации немногочисленны и касаются в основном жидких мономеров [9]. Нами впервые удалось осуществить термическую фронтальную сополимеризацию акриламидного комплекса нитрата Co(II) с малеиновой кислотой (МК) в конденсированной фазе (в расплаве). Сополимеризация мономеров $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_1) и МК (M_2) была изучена в широком диапазоне исходных составов при температуре инициирования 433 К. Процесс распространения фронта реакции

сопровождается, как и в случае гомополимеризации, газовыделением с возникновением вздутых полосчатых образований на поверхности образца, независимо от соотношения мономеров. Было установлено, что при увеличении концентрации МК реакция замедляется вплоть до полной остановки при составе $M_1:M_2 = 1:2$, вероятно, из-за превалирования тепловых потерь в таких системах (рис. 8).

Температурный профиль реакции (состав сополимеризующейся системы 60 мол. % комплекса и 40 мол. % МК) представлен на рис. 9. Наблюдается монотонное повышение температуры, свидетельствующее об отсутствии разделенных по времени нескольких процессов. Реакция сополимеризации сопровождается не только значительным снижением скорости распространения фронта, но и уменьшением максимальной температуры фронта по сравнению с гомополимеризацией $\text{Co}(\text{II})$ акриламидного комплекса: $w \times 10^2 = 0.6 \text{ см}/\text{с}$, $T_{\max} = 429 \text{ K}$, что, вероятно, связано с уменьшением величины адиабатического разогрева системы.

В результате прохождения фронта образуется статистический сополимер и чередование M_1 и M_2 носит нерегулярный характер (табл. 4). Рассчитанные методами Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша константы сополимеризации r_1 , r_2 и их произведение свидетельствуют об отсутствии блоков малеиновой кислоты в цепи (табл. 5).

Полученные значения r_1 и r_2 сопоставимы с величинами $r_1 = 0.76$ и $r_2 = 1.47$, $r_1 = 0.67$ и $r_2 = 1.25$ (метод Келена–Тюдеша) для “безметалльных” систем сомономеры ААм–итаконовая кислота (радикальное инициирование, водный раствор, атмосфера азота) [33], что служит дополнительным доказательством радикального механизма развития цепи и во фронтальном режиме для исследуемых комплексов при термическом инициировании в конденсированной фазе.

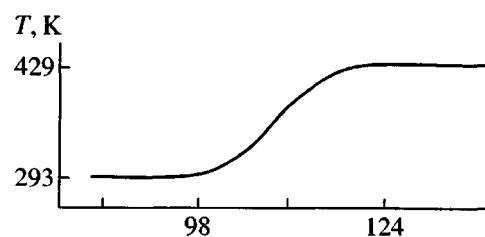


Рис. 9. Температурный профиль сополимеризации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: малеиновая кислота (0.6:0.4, моли) во фронтальном режиме. $T_3 = 433 \text{ K}$, $d = 1.2 \text{ см}$, $\rho = 1.38 \pm 0.02 \text{ г}/\text{см}^3$.

Предварительные исследования показывают принципиальную возможность осуществления фронтальной сополимеризации различных акриламидных комплексов нитратов металлов между собой. Так, сополимеризация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_1) с $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm}$ (M_2) в широком интервале составов приводит к формированию биметаллических металлокомплексов, являющихся прекурсорами ферромагнитных материалов (для продуктов определены намагниченность $\sigma_s = 20.1\text{--}24.2 \text{ Гс см}^3/\text{г}$, коэрцитивная сила $590\text{--}630 \text{ Э}$, удельная магнитная восприимчивость $\chi_o = (38.0 \times 10^{-5})\text{--}(40.5 \times 10^{-5}) \text{ см}^3/\text{г}$).

ПРЕКУРСОРЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ (ВТСП) КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ФРОНТАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Сополимеризация металлокомплексов рассматриваемого типа между собой может представлять не только теоретический интерес, связанный с возможностью выявления влияния природы металла на реакционную способность кратной связи, но и позволит получать полиметаллические керамики, например ферриты, ВТСП-керамику [34, 35]. Для синтеза трехкомпо-

Таблица 4. Сополимеризация $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M_1) и малеиновой кислоты (M_2) во фронтальном режиме

Состав мономерной смеси, мол. %		Состав сополимеров, мол. %		Содержание Со в сополимере, %
M_1	M_2	m_1	m_2	
83.0	17.0	78.6	21.4	9.72
75.0	25.0	69.5	30.5	9.38
60.0	40.0	57.9	42.1	8.85
33.0	66.0	32.9	67.1	6.78
17.0	83.0	22.3	77.7	5.73

Таблица 5. Параметры фронтальной сополимеризации $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M_1) и малеиновой кислоты (M_2)

Метод	r_1	r_2	r_1r_2	$1/r_1$
Файнемана–Росса	0.63	0.70	0.44	1.59
Келена–Тюдеша	0.61	0.67	0.41	1.63

Таблица 6. Фронтальная полимеризация в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot \text{H}_2\text{O}$ –наполнитель

Содержание наполнителя, мас. %	$w \times 10^2, \text{ см}/\text{с}$	
	SiO_2^*	стеклотканное волокно**
0	1.2	7.2
10	1.0	2.9
20	0.7	2.6
30	0.5	2.2

* Стеклянная ампула, $d = 0.5 \text{ см}$, $h = 1.4 \text{ см}$, $\rho = 1.8 \text{ г}/\text{см}^3$; силикагель 60, размер частиц 0.035–0.070 мм.

** Цилиндрическая таблетка, $d = 0.5 \text{ см}$, $h = 1.7 \text{ см}$, $\rho = 1.7 \text{ г}/\text{см}^3$; измельченное стеклотканное волокно, 7 мкм, $S_{\text{уд}} = 2–4 \text{ м}^2/\text{г}$.

ентной иттриевой ВТСП-керамики твердофазную смесь ААм-комплексов нитратов Y(III), Ba(II) и Cu(II) перемешивали с ААм в мольном соотношении [ААм]:[нитрат] = 4:1. Сополимеризацию проводили в условиях высокого давления в сочетании с пластической деформацией (наковальни Бриджмена, 1 ГПа, 500 град). Полученные сополимеры после соответствующей термообработки (1073 К на воздухе без дополнительного отжига в кислородной атмосфере), диспергирования и прессования обладают сверхпроводящими

свойствами. Сверхпроводящий переход в такой керамике достаточно резок, его ширина в интервале 0.1–0.9 от полного падения сопротивления не превышает 2–3 К, нулевое сопротивление достигается уже при 87 К. В случае мультикомпонентной керамики на основе продуктов спонтанной сополимеризации акриламидных комплексов нитратов Bi(III), Pb(II), Sr(II), Ca(II) и Cu(II) (2:0.3:2:2:3) были получены однородные, не расслаивающиеся на отдельные фазы, образцы с температурой сверхпроводящего перехода 110 К (рис. 10). Наблюдаются почти 100%-ное экранирование и узкие переходы в сверхпроводящее состояние как по проводимости, так и по магнитной восприимчивости. Электропроводность образцов при комнатной температуре достигает 800–1000 $\Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$, а плотность критического тока составляет 240 $\text{A}/\text{см}^2$. Оптимизация таких материалов может привести к получению материалов, возможно, с рекордными характеристиками.

НАПЛНЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Создание композитных материалов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации кроме практического значения позволит стабилизировать тепловой режим, управляя процессами тепловыделения и тепловыми потерями. С этой целью изучены особенности полимеризации в системах ААм комплекс нитрата кобальта–наполнитель (силикагель или силикатное стекловолокно) [20, 36]. Уже при малых степенях наполнения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ силикагелем (5%) полимеризационный фронт приобретает признаки пространственно-временной стабилизации: интенсивность газовыделения снижается, уменьшается искажение формы образца, полосчатая структура становится менее контрастной. Увеличение содержания наполнителя приводит к уменьшению скорости движения фронта. И лишь при достижении концентрационного порога по содержанию наполнителя (до 35%) самоподдерживающийся режим фронтальной полимеризации становится невозможным (табл. 6). Почти такие же закономерности наблюдаются и в случае других наполнителей. Таким образом, фронтальная полимеризация металломономеров в смеси с наполнителями иллюстрирует подход к использованию автоволновых режимов для получения

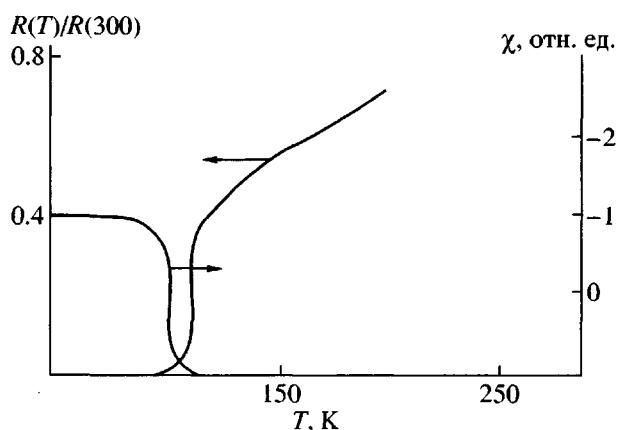


Рис. 10. Температурная зависимость сопротивления и магнитной восприимчивости ВТСП-керамики, полученной из продукта спонтанной сополимеризации ААм-комплексов нитратов Bi(III), Ca(II), Sr(II), Pb(II) и Cu(II).

композиционных материалов. Стабилизирующее влияние наполнителя на фронтальный режим полимеризации должно благоприятно сказываться на однородности формирующихся продуктов и в конечном итоге на физико-механических свойствах получаемых материалов. Это направление интенсивно развивается.

ФРОНТАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ *in situ*

Как отмечалось выше, для рассматриваемых МСМ в зависимости от природы металла наблюдаются различные режимы распространения волны полимеризации, в том числе и режим горения. Высокие температуры такого процесса способствуют формированию наночастиц металла или его оксидов, капсулированных в полимерной матрице. Другими словами, удается реализовать режим контролируемого термолиза металлополимеров, при котором в согласованном сопряженном процессе одновременно формируются наночастицы металлов или их оксидов и стабилизирующая их полимерная оболочка. Дополнительные сведения о механизме формирования металлополимерных нанокомпозитов в таких системах могут быть получены на основе исследования кинетических закономерностей термолиза исследуемых комплексов, как это показано на примере $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{AAm} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [37]. Особенностью термического поведения получаемых макрокомплексов является начинающаяся после полимеризации их термодеструкция выше 463 К, сопровождающаяся потерей массы образца до 50 мас. %. В условиях самогенерируемой атмосферы при $T_{\text{терм}} = 463\text{--}553$ К и постоянных параметрах исходного образца ($d \approx 4$ мм, $m_0 = 70 \times 10^{-3}$ г) кинетика выхода газообразных продуктов термолиза с повышением $T_{\text{терм}}$ характеризуется двумя режимами превращения $\alpha_{\Sigma}(t) = \alpha_{\Sigma,t}$, где $\alpha_{\Sigma,t}$ – количество молей газообразных продуктов, выделившихся к моменту времени t на 1 моль исходного вещества (рис. 11). В области $T_{\text{терм}} < 493$ К на малых временах превращения наблюдается скачок газовыделения $\alpha_{\Sigma,t} = \alpha_{\Sigma,0} \approx 0.3$, после которого зависимость $\alpha_{\Sigma,t} = \alpha_{\Sigma,t} - \alpha_{\Sigma,0}$, где $\tau = t - t_0$, имеет S-образный характер (рис. 11, кривые 1–5). При этом скорость газовыделения w до степени газовыделения $\eta \leq 0.9$ удовлетворительно апп-

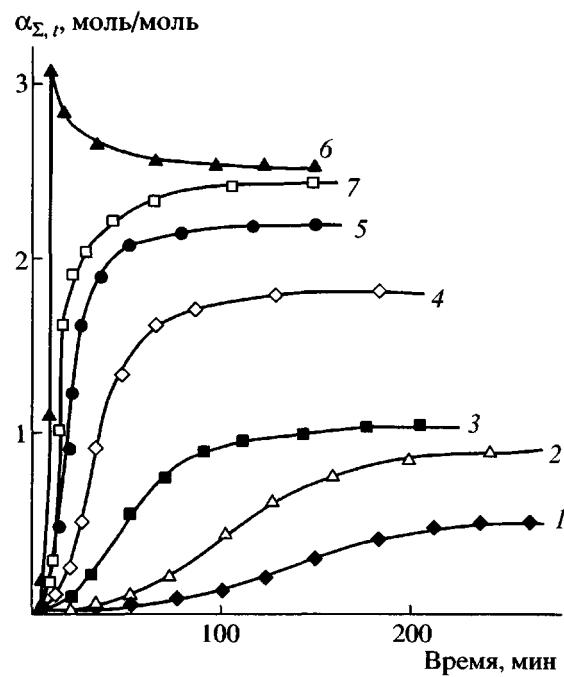


Рис. 11. Кинетика газовыделения при разных температурах термолиза акриламидного комплекса $\text{Co}(\text{II})$: 1 – 463 К ($\alpha_{\Sigma,0} = 0.46$), 2 – 468 К (0.81), 3 – 473 К (0.98), 4 – 483 К (1.78), 5 – 493 К (2.22), 6 – 503 К (~2.48) при $d \approx 4$ мм, $m_0 = 70 \times 10^{-3}$ г; 7 – 503 К (2.40) при $d \approx 6$ мм, $m_0 = 70 \times 10^{-3}$ г.

роксимируется уравнением автокатализа первого порядка

$$w = d\eta/dt = k(1 - \eta)(\eta + \xi_0),$$

где $k = 4.2 \times 10^7 \exp[-24000/(RT)]$ (с⁻¹), $\xi_0 \approx \text{const} = 1.9 \times 10^{-2}$. Здесь $\eta = (\alpha_{\Sigma,t} - \alpha_{\Sigma,0})/(\alpha_{\Sigma,f} - \alpha_{\Sigma,0})$, $\alpha_{\Sigma,f}$ – газовыделение в конце превращения.

Величина $\alpha_{\Sigma,f} - \alpha_{\Sigma,0}$ зависит от $T_{\text{терм}}$ и возрастает с ее повышением: 0.46 (463 К); 0.81 (468 К), 0.98 (473 К), 1.78 (483 К), 2.22 (493 К). Однако при тех же параметрах исходного образца и $T_{\text{терм}} \geq 503$ К термолиз $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{AAm})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приводит к экстремальной зависимости газовыделения от времени. При этом повышение температуры ($T_{\text{терм}} = 503\text{--}553$ К) смещает максимум газовыделения $\alpha_{\Sigma,\text{макс}}$ в сторону малых времен превращения. В то же время при изменении параметров исходного образца ($d \approx 6$ мм, $m_0 = 70 \times 10^{-3}$ г) наблюдается плавная S-образная зависимость $\alpha_{\Sigma,t}$ (рис. 11, кривая 7). Столь своеобразное поведение температурной зависимости $\alpha_{\Sigma,t}$, по-видимому, обусловле-

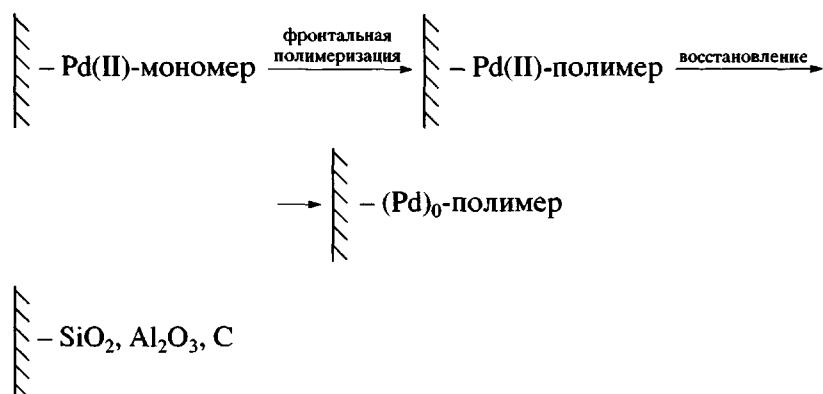
но характером тепломассообмена в ходе терморазложения и, как отмечалось выше, является одной из причин развития фронтальной полимеризации.

Анализ масс-спектров позволяет говорить о том, что основной вклад в состав газообразных продуктов превращения металлополимеров вносят CO, N₂, CO₂, N₂O, NO. Расчеты показали, что их относительный выход в конце превращения в зависимости от $T_{\text{терм}}$ изменяется и составляет (об. %): CO (30–38), N₂ (20–25), CO₂ (16–20), N₂O (10–15), NO (0–10). При этом с повышением $T_{\text{терм}}$ количество N₂O, NO, CO уменьшается, а N₂, CO₂ возрастает. В конце газовыделения формируются немагнитные твердофазные продукты. Магнитные свойства образующегося продукта начинают проявляться лишь при термолизе на воздухе при $T_{\text{терм}} > 680$ К. Другими словами, на начальной стадии термолиза формируются наночастицы малого размера (меньше магнитного домена), стабилизированные полимерной матрицей, тогда как при более высокой температуре они укрупняются и образующиеся домены проявляют магнитные

свойства. Предварительные результаты свидетельствуют о том, что нанокомпозиты проявляют при комнатной температуре свойства умеренных магнитных материалов с ферри- и ферромагнитными характеристиками.

ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НОВОГО ТИПА В РЕЖИМЕ ФРОНТАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Развиваемый подход к созданию композитных материалов непосредственно в ходе фронтальной полимеризации МСМ с последующим контролируемым термолизом представляет интерес для получения полимер-иммобилизованных катализаторов, а также катализаторов гибридного типа металлополимер–неорганический носитель. Действительно, получение акриламидного комплекса Pd(II) на поверхности минерального носителя и его последующая полимеризация по схеме



приводят к формированию полимер-неорганического композита, который, по данным электронной микроскопии, представляет собой наноразмерные частицы Pd с размерами 10–20 нм, стабилизированные полимерной матрицей [38]. В настоящее время проводятся исследования каталитических свойств полученного катализатора в реакции гидрирования непредельных соединений, окислительных превращений углеводородов и т.д. Предварительные результаты свидетельствуют о высокой эффективности и селективности каталитических систем

такого типа, упрощении стадии отделения катализатора от продукта реакции, возможности его многократной регенерации. Конкретные результаты будут представлены в последующих публикациях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существующие в настоящее время методы получения металлополимеров в растворах [39] характеризуются сложностью и многостадийностью технологических циклов, значительными

энергетическими затратами и не всегда обеспечивают получение необходимого качества материала. Большинством возможностями в этом плане обладают методы высокотемпературного синтеза в режиме послойного горения и теплового взрыва, основанные на использовании внутренней химической энергии исходных реагентов. Фронтальная полимеризация акриламидных комплексов нитратов металлов, в том числе и благородных, представляет собой первый описанный в литературе случай чисто термического инициирования процесса в отсутствие вещественных инициаторов. На основании изучения кинетических закономерностей термолиза исследуемых комплексов и эволюционных превращений продуктов газоизделия сделан вывод о природе инициирующих частиц в таких системах. Ими являются оксиды азота, образующиеся при частичном термодислокации лигандных азотокислых групп. Согласованные процессы превращений в координационной сфере металла с вовлечением соседних структурно организованных молекул металломономера приводят к формированию металлополимерной цепи. Впервые показана возможность осуществления фронтальной сополимеризации металлосодержащих мономеров с традиционными мономерами. Последующий контролируемый термолиз образующихся металлополимеров, либо регулируемый переход фронтальной полимеризации в режим горения – эффективный путь к созданию металлополимерных нанокомпозитов. Разработан новый подход для получения закрепленных катализаторов путем фронтальной полимеризации соответствующих акриламидных комплексов на поверхности неорганических оксидов. Только сочетание структурных и энергетических факторов позволяет оптимизировать и регулировать фронтальные процессы получения металлополимеров и композитов на их основе. Вместе с тем не до конца поняты подходы как к синтезу металломономеров, их структурной организации, так и роли фазовых превращений первого рода, сопровождающих этот процесс. Бессспорно, ждут своего решения и автоволновые превращения МСМ. Для этого потребуется определение теплот плавления, теплоемкостей и теплопроводностей всех компонентов, их термодинамических параметров (например, как это сделано для акрилата кобальта и его полимера [40]). Должны быть поняты многие топохимические аспекты фронтальной полимеризации МСМ, один из фундамен-

тальных – роль кристаллической структуры исходного мономера. Возможно ли сохранение или организация в расплаве полимеризующихся металломономер-полимерных смесей, в которых сравнительно жесткие цепи располагаются относительно друг друга случайным образом, хотя бы неориентированного дальнего порядка?

Мы полагаем, что скоро удастся разработать методы, позволяющие сочетать стадию фронтальной полимеризации металломономеров с синтезом новых продуктов, используя экзотермичность реакции полимеризации и металлокомпонент как прекурсор для них. Первым этапом в этом направлении может быть сочетание в сопряженных процессах режима перемещения узкой зоны (фронта) химического превращения по смеси реагентов с известными реакциями органического и неорганического синтеза. Другими словами, фронтальная полимеризация таких металломономеров могла бы служить реакторной зоной, например, для одновременных синтезов полимерных халькогенидов металлов, их порфиринов или фталоцианинов, осуществляемых обычно в растворах или в расплавах. Таким же одностадийным путем можно получать магнитные и электропроводящие композиционные материалы.

Николай Сергеевич, к сожалению, успел ознакомиться лишь с начальным этапом этих исследований, их идеологией и планами авторов. Дар его научного предвидения, как нам кажется, отразился и в этом направлении полимерной науки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимов Е.И. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 5. С. 1091.
2. Чечило Н.М., Хвилицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1180.
3. Pojman J.A., Willis J., Fortenberry D., Ilyashenko V.M., Khan A. M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1995. V. 33. № 4. P. 643.
4. Ivanov V.V., Stegno E.V., Mel'nikov V.P., Pushchayeva L.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 10. P. 1017.
5. Иванов В.В., Пущаева Л.М., Гусева Л.П., Костарев К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 7. С. 1102.

6. Goldfeder P.M., Volpert V.A. // Math. Problems in Eng. 1999. V. 5. № 2. P. 139.
7. Goldfeder P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyev S.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 3474.
8. Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 150.
9. Tredici A., Peccini R., Morbidelli M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 7. P. 1117.
10. Fortenberry D., Pojman J.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. P. 1129.
11. Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int. J. Self-Propagating High-temperature Synthesis. 1997. V. 6. № 3. P. 355.
12. Помогайло А.Д., Давтян С.П., Томчак А.А., Джардималиева Г.И., Савостьянов В.С., Иванченко П.А. // Матер. VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву. Кинетика и горение. Черноголовка, 1986. С. 8.
13. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Крицкая Д.А. // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Красноярск, 1987. Ч. 1. С. 189.
14. Pomogailo A.D., Savost'yanov V.S. Synthesis and Polymerization of Metal-Containing Monomers. Boca Raton; London; Tokyo: CRC Press, 1994.
15. Савостьянов В.С., Пономарев В.И., Помогайло А.Д., Селенова Б.С., Ивлева И.Н., Стариakov А.Г., Атовян Л.О. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 4. С. 762.
16. Евстратова С.И., Шилов Г.В., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Алдотшин С.М. // Координац. химия. 2001. Т. 27. № 10. С. 778.
17. Berlin Al.Al., Trofimova G.M., Pachomova L.K. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1967. № 16. 2323.
18. Савостьянов В.С., Помогайло А.Д., Селенова Б.С., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. С. 768.
19. Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Pomogailo A.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 7. P. 1201.
20. Barelko V.V., Pomogailo A.D., Dzhardimalieva G.I., Evstratova S.I., Rozenberg A.S., Uflyand I.E. // Chaos. 1999. V. 9. № 2. P. 342.
21. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Volpert V.A. // J. Inorg. Organomet. Polymers. 2002. V. 12. № 1–2. P. 1.
22. Dzhardimalieva G.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. // Pattern and Waves / Ed. by Abramian A., Vakulenko S., Volpert V., Saint Petersburg, 2003. P. 241.
23. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976.
24. Мержанов А.Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1130.
25. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. // Докл. РАН. 2004 (в печати).
26. Холпанов Л.П., Закиев С.Е., Помогайло А.Д. // Теорет. основы хим. технологии. 2004 (в печати).
27. Mahendra Kumar Mishra, S.N. Bhaduri // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 723.
28. Курлянкина В.И., Ушакова И.Л., Молотков В.А., Болдырев А.Г. // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 1. С. 97.
29. Громов В.Ф. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 1. С. 93.
30. Физический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1984. С. 535.
31. Евстратова С.И., Петрова Л.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. // Журн. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1344.
32. Никонов В.А., Курочкин А.В., Леплянин Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 7. С. 1504.
33. Erbil C., Ozdemir S., Uyanik N. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1391.
34. Савостьянов В.С., Жорин В.А., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Дубовицкий А.В., Топников В.Н., Макова М.К., Пономарев А.Н. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 2. С. 378.
35. Помогайло А.Д., Савостьянов В.С., Джардималиева Г.И., Дубовицкий А.В., Пономарев А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 6. С. 1096.
36. Барелко В.В., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Евстратова С.И., А.С. Розенберг // Докл. РАН. 1999. Т. 365. № 2. С. 201.
37. Розенберг А.С., Раевский А.В., Александрова Е.И., Колесова О.И., Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 5. С. 862.
38. Dzhardimalieva G.I., Golubeva N.D., Pomogailo A.D. // Solid State Phenomena. 2003. V. 94. P. 323.

39. Wohrle D., Pomogailo A.D. Metal Complexes and Metal in Macromolecules – Synthesis, Structure and Properties. Weinheim; Berlin: Wiley-VCH, 2003.
40. Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Ларина В.Н., Цветков А.Я., Джардималиева Г.И., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 6. С. 921.

Frontal Polymerization of Metal-Containing Monomers: Achievements and Problems

A. D. Pomogailo and G. I. Dzhardimalieva

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

Abstract—The experimental data on the frontal polymerization of metal nitrate acrylamide complexes are analyzed. The process proceeds in monomer melts at atmospheric pressure in the absence of chemical initiators and activators. Based on the kinetic features of thermolysis of complexes and of transformations of gaseous products, it is inferred that nitrogen oxides (NO_2 , NO , N_2O) arising from a partial thermal decomposition of nitrate groups function as initiating species in these systems. It was first shown that metal-containing monomers can be involved in copolymerization between themselves and with traditional monomers. The subsequent controlled thermolysis of the resulting metallopolymers or the controlled transition of the frontal polymerization to the combustion mode affords metallopolymer nanocomposites, polymetallic ceramics. A new approach to the one-step synthesis of palladium-immobilized catalysts via the frontal polymerization of acrylamide complexes on the surface of inorganic oxides is suggested.