

В заключение необходимо отметить, что некоторые из сделанных выводов имеют предварительный характер и требуется проведение дополнительных экспериментов (возможно, с привлечением других методик) для однозначности заключений.

Однако уже представленные данные, по-видимому, могут явиться демонстрацией перспективности применения методики измерения проводимости при исследованиях физико-химических превращений за фронтом ударных волн.

Поступила в редакцию
14/III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Рябинин. ЖЭТФ, 1956, **26**, 12, 2661.
2. Г. А. Аладуров и др. Высокомолек соед., 1965, **7**, 180.
3. Г. А. Аладуров и др. Докл. АН СССР, 1965, **165**, 851.
4. Л. В. Альтшулер и др. ХВЭ, 1968, **2**, 88.
5. С. С. Бацанов, А. А. Дерибас. Научно-технические проблемы горения и взрыва, 1965, **2**, 52.
6. В. Н. Зубарев. ПМТФ, 1965, **2**.
7. Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский, В. П. Дракин. ЖЭТФ, 1967, **52**, 400.
8. Л. В. Альтшулер, Л. В. Кулешова, М. Н. Павловский. ЖЭТФ, 1960, **39**, 16.
9. А. Т. Иванов и др. Первый Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. М., «Наука», 1968.
10. М. Н. Павловский. ФТТ, 1967, **9**, 3192.
11. Л. В. Кулешова, Н. Г. Калашников. Первый Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Тезисы докладов. М., «Наука», 1968.
12. В. А. Веретенников, А. Н. Дремин, А. Н. Михайлов. ФГВ, 1966, **2**, 3.

УДК 662.215.5+662.23

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРУДНОПОЛИМЕРИЗУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Л. В. Барабэ,
А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. В. Яковлев
(Москва)

ПОВЕДЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО СЖАТИЯ

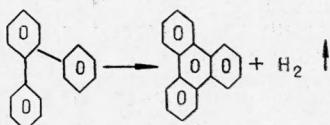
Известно, что ароматические углеводороды в силу своего строения являются очень устойчивыми (по сравнению с алифатическими углеводородами) к термическим, химическим и радиационным воздействиям. Поэтому представляло интерес исследовать прочность связей в ароматических молекулах в специфических условиях ударного сжатия и сопоставить с поведением алифатических соединений в тех же условиях.

Первые данные по полимеризации труднополимеризуемых соединений при ударном сжатии без применения катализаторов [1] давали возможность надеяться получить высокомолекулярные продукты из соединений ароматического ряда: бензола, нафталина, бензальдегида.

При пиролизе бензола и других ароматических соединений характерной реакцией является отщепление атома водорода с последующей конденсацией образовавшихся радикалов. Так, бензол при $t=500-600^{\circ}\text{C}$ отщепляет водород, превращаясь в фенильные радикалы, которые при рекомендации дают бифенил с выходом 2—4,5%. Применение давления в 250 atm понижает температуру образования бифенила до 480°C [2].

Нафталин, представляющий собой два конденсированных бензольных кольца, является еще более термически устойчивой системой. В работе [3] показано, что при 500°C скорость пиролиза бензола в 20 раз выше, чем нафталина. Причем при пиролизе нафталина производные бензола не образуются.

При более высоких температурах образуются продукты многократной конденсации ядер бензола [4].



Для полного отщепления водорода от ароматического кольца требуются температуры от $2500-3000^{\circ}\text{C}$ [2]. Поэтому, если предположить термическую природу воздействия при ударном сжатии, образование полимерных цепей должно пойти по пути накопления колец. Таким образом, из нафталина и бензола предполагалось получить полисопряженные кольччатые системы.

Все опыты по ударному сжатию проводились с жидкими веществами. Во всех случаях были использованы одинаковые стальные ампулы с внутренним объемом 10 см^3 . Используемый метод сохранения подробно описан в работе [5]. Ударное сжатие образцов осуществлялось накладными зарядами взрывчатого вещества, в которых генерировался плоский фронт детонационной волны. Очищенные бензол и нафталин марки х. ч. подвергали ударному сжатию в диапазоне давлений, создаваемых прессованными смесями тротил/тальк 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20, 100% ($\rho=1,4 \text{ г}/\text{см}^3$), а также разогнанным продуктами взрыва восьмимиллиметровым алюминиевым ударником, что примерно соответствует давлениям 42, 64, 86, 108, 162, 225, 430 кбар (измерение проведено в стали). Заметные изменения как в бензоле, так и в нафталине отмечены лишь при давлении 108 кбар. Бензол и нафталин¹ после ударного сжатия оказались окрашенными в интенсивный желтый цвет, кроме этого, образовался порошкообразный черный нерастворимый продукт и газ. Масс-спектроскопическое исследование газа, полученного при ударном сжатии бензола, показало, что в его состав входят метан и водород в соотношении 2,5:1 и следы других газообразных продуктов. Черный нерастворимый порошок, по данным рентгенографического и ИК-спектрального анализа, является аморфным углеродом, выход которого растет с увеличением давления (табл. 1). Газ и аморфный углерод являются продуктами деструкции ароматических молекул. Однако при ударном сжатии, кроме деструкции, происходит процесс усложнения молекул.

¹ Для сопоставления поведения с жидким бензолом нафталин ($t=80^{\circ}\text{C}$) подвергался ударному сжатию при $t=100^{\circ}\text{C}$.

Таблица 1

<i>p</i> , кбар (по измере- ниям в стали)	Выход продуктов деструкции в % по весу к исходному веществу					
	бензол	нафталин (жидкий)	бензальдегид	гексан	циклогексан	парафин (жидкий)
108	0,032; 0,039; 0,027	0,018; 0,023; 0,012	0,009; 0,011; 0,017	0,011; 0,013; 0,009	0,012; 0,014; 0,012	0,013; 0,017; 0,026
162	0,91; 0,87; 0,96	0,57; 0,45; 0,38	0,16; 0,22; 0,23	0,013; 0,018; 0,022	0,031; 0,028; 0,025	0,061; 0,042; 0,037
225	1,45; 1,70; 2,00	0,487; 0,832; 0,625	0,29; 0,37; 0,47	0,039; 0,040; 0,047	0,068; 0,043; 0,080	0,110; 0,044; 0,098
430	3,10; 1,75; 2,30	0,83; 1,72; 1,21				

Так, из окрашенной жидкой части ударно сжатого бензола и растворенного в бензоле нафталина сырьем метанолом высаживается желто-коричневый порошок, молекулярный вес (\bar{M}) которого достигает 412 в случае бензола и 452 — в случае нафталина. Зависимости процента выхода, температуры плавления, среднечислового молекулярного веса (\bar{M})¹ от давления ударного сжатия представлены в табл. 2.

Падение \bar{M} наряду с увеличением процента выхода при давлении 272 кбар, вероятно, обязано образованию новых цепей наряду с процессом деструкции. При более высоких давлениях деструкция цепей является превалирующим процессом.

Для исследования структуры полученных соединений был применен ИК-спектральный анализ и метод ПМР (протонный магнитный резонанс). При анализе ИК-спектров продуктов, высаженных из ударно-

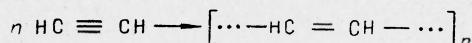
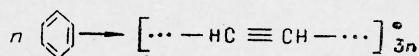
Таблица 2

Исследуемое вещество	<i>p</i> , кбар (по измере- ниям в стали)	Процент выхода полимера	Мо- леку- лярный вес,	Начало плавле- ния, <i>T</i> , °C	Цвет полимера
Бензол	108	0,11; 0,15; 0,09	310	135	Желтый
	162	0,41; 0,54; 0,32	412	190	Коричневый
	225	1,2; 1,45; 0,93	272	97	Желтый
	430	0,7; 0,3; 0,2	280	97	"
Нафталин (жидкий)	108	0,32; 0,63; 0,55	280	82	"
	162	2,14; 1,65; 1,98	451	132	"
	225	2,89; 3,10; 2,37	260	128	Коричневый
	430	1,75; 1,43; 1,21	253	128	Темнокорич- невый
Бензальде- гид	42,5	2,30; 1,80; 2,17	—	380	"
	86	2,8; 3,7; 4,1	—	410	Черный
	108	5,71; 5,48; 4,25	—	410	"
	162	7,60; 8,30; 9,15	—	410	"

сжатого бензола, самым неожиданным оказалось, что для образцов при всех использованных давлениях отсутствуют полосы поглощения в области 3000—3100 1/cm, характерные для валентных колебаний С—Н-связи бензольного кольца. Спектры ПМР также подтвердили отсутствие каких-либо ароматических группировок (отсутствие химических сдвигов резонансных пиков протонов ароматических колец ($\delta=5\text{--}7,25$)). На-

¹ \bar{M} определялся методом газовой вискозиметрии.

личие в ИК-спектрах полос поглощения при 1580 и 1640 $1/\text{см}$ говорит о том, что полученные продукты содержат сопряженные $-\text{C}=\text{C}-$ -группы. Данные спектров свидетельствуют об образовании полисопряженной системы, аналогичной ацетиленовым производным [6]:

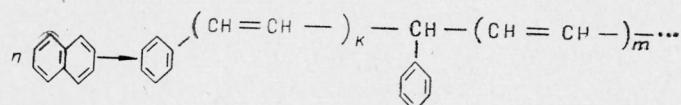


Присутствие в ИК-спектре полос поглощения $-\text{CH}_2$ -группы при 1480 и 2850 $1/\text{см}$ и группы $-\text{CH}_3$ при 1390 $1/\text{см}$ указывает на возможность некоторого гидрирования полисопряженной цепи.

Таким образом, было показано, что превращение бензола при ударном сжатии идет не по пути образования ожидаемой поликольчатой структуры, как при термическом воздействии, а с расщеплением чрезвычайно стойкого термически ароматического цикла. При хроматографическом исследовании ударно сжатого бензола, из которого выделена высокомолекулярная часть, были найдены следы гексена и гексадиена. Продукт рекомбинации фенильных радикалов — бифенил — был обнаружен только начиная с давления 162 кбар.

Образование большого количества метана при ударном сжатии также может в какой-то степени объясняться деструкцией кольца. Известно, что при пиролизе бензола образуется в основном водород и лишь следы метана [2]. ИК-спектральный анализ структуры продуктов ($M=200-450$) из ударно сжатого нафталина, полученных при давлении 162 и 225 кбар, показал исчезновение конфигурации полос поглощения, присущих нафталину, и возникновение резкой полосы при 3040 $1/\text{см}$, принадлежащей валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи фенильного радикала. Полосы поглощения при 1610 и 1640 $1/\text{см}$, несомненно, указывают на присутствие в продукте фенильных групп. Интенсивная полоса при 680 $1/\text{см}$ говорит о монозамещении бензольного ядра, что подтверждается также присутствием полос поглощения около 700, 1040, 1080 и 1160 $1/\text{см}$. В спектре видны полосы $-\text{C}-\text{H}$ -колебаний $-\text{CH}_2$ -групп при 1480, 2850 и 2930 $1/\text{см}$. Плечо на полосе 2960 $1/\text{см}$ и характерная полоса около 1380 $1/\text{см}$ указывают на присутствие $-\text{CH}_3$ -групп.

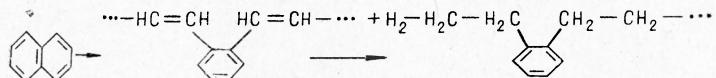
Таким образом, можно сделать предположение, что при ударном сжатии нафталина происходит разрыв как двух, так и одного кольца, что приводит к образованию цепи с концевыми фенильными радикалами (монозамещение в ИК-спектре), или находящимся у углеродов основной цепи.



Довольно значительные по интенсивности полосы поглощения $-\text{CH}_2$ - и $-\text{CH}_3$ -групп свидетельствуют о значительном гидрировании в процессе ударного сжатия по закону «случая».

В ИК-спектрах образцов, ударно сжимаемых при 430 кбар, отсутствуют полосы поглощения в области 690—710 $1/\text{см}$, ответственные за монозамещение кольца. Интенсивное поглощение при 750 $1/\text{см}$ обусловлено, очевидно, ортозамещением. Интенсивные полосы поглощения CH_2 - и $-\text{CH}_3$ -групп свидетельствуют о сильном гидрировании одного из

деструктировавших колец нафтилина. Следовательно, предполагаемую структуру можно изобразить

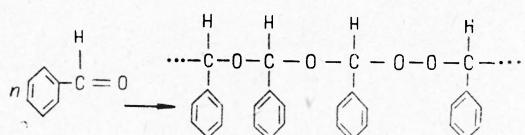


При ударном сжатии ароматической системы с двумя конденсированными бензольными кольцами происходит разрушение одного из них, хотя возможно присутствие продукта деструкции обоих колец. Выявить эту структуру ИК-спектральным методом при наличии фенильных групп и сильном гидрировании полисопряженной цепи затруднительно. Таким образом, в нафтилине, гораздо более термически стабильном, чем бензол, также происходит деструкция по связи С — С. Нафтильные радикалы в продуктах ударного сжатия не были обнаружены, что исключает значительную деструкцию по связи С — Н.

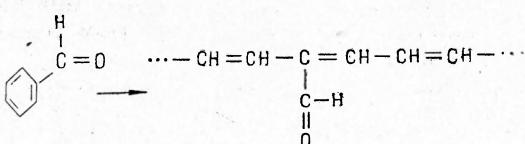
Создается впечатление, что специфика ударного сжатия ароматических соединений проявляется в том, что деструкция начинается с термически стабильной связи С — С, а не с более слабой С — Н-связи.

Из числа труднополимеризуемых ароматических соединений был исследован в условиях ударного сжатия бензальдегид. Полимер бензальдегида образовался уже при давлении 42,5 кбар. Высаживание полимера из раствора проводилось гептаном. Выделенный продукт представляет собой черный порошок. Процент выхода полимера и аморфного углерода в зависимости от использованных давлений приведен в табл. 2.

Из полученных данных следует, что процент выхода полимера и аморфного углерода с увеличением давления растет. Однако процент выхода продуктов деструкции ниже, чем в случае нафтилина и бензола при сопоставимых давлениях, а выход полимера значительно выше. ИК-спектральный анализ показал, что при давлениях до 108 кбар образование полимерного продукта проходит по связи С=О, с образованием эфирных и перекисных группировок (—С—О—С— и —С—О—О—С—), которые в условиях ударного сжатия, вероятно, образуются по закону «случая». В ИК-спектрах группировке —С—О—С— соответствует дублет поглощения 1240—1250 1/cm, группировке —С—О—О—С— соответствует дублет 860—880 1/cm. Полосы поглощения при 3030 1/cm свидетельствуют о наличии фенильных радикалов в полимере. Следовательно, возможные структуры полимера без альдегида следующие:



При более высоких (108 кбар) давлениях образуются полимеры, ИК-спектры которых, кроме приведенных полос, содержат линии поглощения, относящиеся к альдегидным группам (С=О — 1720 1/cm; С—Н — =2825 1/cm). Сохранение альдегидной группы дает основание полагать возможным наряду с указанной выше структурой образование структур, где полимеризация прошла с разрывом бензольного кольца

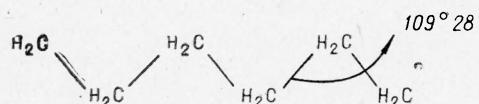


Молекулярные веса полученных полимеров определены не были. Итак, путем ударного сжатия удалось провести полимеризацию бензальдегида, избежав влияния стерических затруднений без применения каких-либо катализаторов.

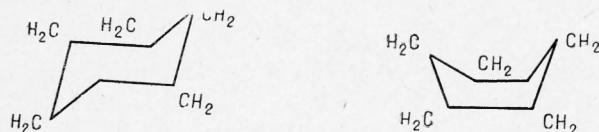
Таким образом, исследование поведения ароматических соединений при ударном сжатии показало, что с давлений 108 кбар наблюдается разрыв термически очень прочной связи С—С. Следовательно, можно предположить, что при ударном сжатии разрыв связей ароматических соединений определяется в основном не термическим воздействием, а спецификой ударного сжатия. Если предположить, что при ударном сжатии происходит довольно резкая деформация валентных углов и межатомных расстояний в молекуле, то попытаться объяснить полученные результаты можно следующим образом.

Ароматическое кольцо представляет собой плоский шестиугольник, пленарное расположение атомов в котором обеспечивается обобщенными π -электронными облаками всех шести атомов углерода молекулы, поэтому ароматические системы являются «жесткими». Деформация валентных углов и связей С—С не представляется возможной без нарушения специфической «ароматической» связи всего кольца, т. е. без разрыва кольца. Для связи С—Н в ароматических кольцах возможна деформация валентного угла, чем, вероятно, можно объяснить разрыв связи С—Н при термических воздействиях, которое заключается в усилении колебаний связи до достижения предела прочности этой связи, и устойчивость «жесткой» связи С—С. Поэтому представляло интерес сопоставить поведение жестких ароматических систем с алифатическими, способными в силу своего строения при резкой деформации молекулы изменять валентные углы с последующей релаксацией.

Были выбраны соединения, содержащие, как и бензол, 6 атомов углерода: циклогексан, гексан и парафин (подвергался ударному сжатию при $t = 100^\circ\text{C}$ для сопоставления с жидкими веществами). Гексан и парафин пространственно представляют собой как бы пружину, где углерод в цепи связан тетраэдрически с образованием ненапряженных углов $109^\circ 28'$.



А в циклогексановом кольце возможны две изомерные ненапряженные формы, в которых все атомы углерода обладают углами в $109^\circ 28'$, — форма «кресла» и форма «ванны»



Термическая деструкция алифатических углеводородов по связи С—С начинается при более низких температурах (500°C) [7, 8], чем ароматических по связи С—Н. С длиною алифатической цепи температура пиролиза падает.

Правило, установленное Габером для термической деструкции ароматических и алифатических соединений, гласит: «Связь С—С в ряду ароматических углеводородов является более стабильной, чем С—Н,

в случае алифатических углеводородов имеет место обратная зависимость» [2].

Все выбранные нами алифатические соединения подвергались ударному сжатию в диапазоне давлений, использованных для бензола и нафтилина. Заметные количества газообразных продуктов для всех алифатических соединений отмечались лишь при давлении 225 кбар.

Зависимости процента выхода аморфного углерода от использованных давлений представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением давления выход продуктов деструкции растет. Однако для всех алифатических углеводородов он гораздо ниже, чем для ароматики во всем диапазоне использованных давлений. С увеличением давления эта разница растет. При давлении 225 кбар по сравнению с бензолом продуктов деструкции алифатических соединений меньше на два порядка.

Хроматографическое исследование продуктов ударного сжатия гексана и циклогексана показало, что в использованном диапазоне давлений деструкция проходит в основном по связи С—Н. Так, в результате ударного сжатия гексана образуются следы гексена и гексадиена. В ударно сжатом циклогексане также были обнаружены следы гексена.

Исследование поведения ароматических и алифатических соединений при ударном сжатии показывает, что все процессы деструкции для обоих исследованных классов соединений протекают против «правила Габера» [2]. Это дает возможность отрицать превалирующую роль термического воздействия при ударном сжатии.

Как показал эксперимент, алифатические углеводороды значительно стабильнее при ударном сжатии, чем ароматические. Можно предположить, что напряжения при деформации молекул, которые являются сверхкритическими для ароматических соединений, снимаются в случае релаксационноспособных алифатических молекул.

С этой точки зрения можно попытаться объяснить разницу в поведении при ударном сжатии бензола и нафтилина.

Нафтилин в силу некоторой разницы длин связей С—С в конденсированных кольцах, по-видимому, является менее жесткой системой, чем бензол. Это приводит к тому, что в структуре полимерных продуктов остается целым одно ароматическое кольцо, процент выхода их увеличивается по сравнению с бензолом, а выход продуктов деструкции падает.

Полученные результаты дают возможность сделать предположительный вывод о том, что превалирующую роль при ударном сжатии играют импульсные, резкие энергетические воздействия, а не тепловые.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И НИТРИЛА МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Известно, что полимеризация тетрагидрофурана (ТГФ) осуществляется на ионных катализаторах [9]. Каталитическая полимеризация ТГФ идет со значительным тепловым эффектом, что свидетельствует о наличии напряжения в цикле, равном 5,6 ккал/моль [10—12].

Учитывая некоторую напряженность цикла в молекуле ТГФ, можно было предположить, что при ударном сжатии, когда возможна деформация углов и связей в молекуле, произойдет разрыв цикла с образованием активных центров, что и даст возможность провести полимеризацию ТГФ без применения катализаторов. ТГФ был очищен щелочью и дважды перегнан над натрием. Сохранение при ударном сжатии осуществлялось так же, как описано выше и в [5, 13].

При вскрытии ударно сжатых ампул выделялся газ, выход которого увеличивался с увеличением амплитуды сжатия. В результате ударного сжатия образовался нерастворимый в ТГФ осадок, который отделялся фильтрованием. После частичной отгонки фильтрата из оставшейся части сырьем метаном высаживался полимерный продукт. Заметные количества полимера были получены, как и в случае бензола, лишь при давлении 108 кбар (измерение в стали). Процент выхода высаженного полимера, а также нерастворимой части в зависимости от амплитуды ударного сжатия приведен в табл. 3.

Таблица 3

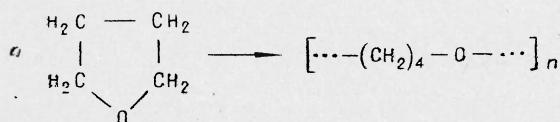
$\rho, \text{кбар}$ (по измерениям в стали)	Процент выхода полимера*	\bar{M}	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Процент выхода продуктов деструкции
108	0,32; 0,44; 0,37	$1,72 \cdot 10^4$	~ 500	
162	0,91; 0,98; 0,87	$1,0 \cdot 10^4$	~ 500	0,24; 0,28; 0,21
225	1,68; 1,53; 1,72	$2,8 \cdot 10^3$	380—420	0,30; 0,305; 0,98
430	0,57; 0,74; 0,61	200		0,45; 0,38; 0,58

* Цвет полимера коричневый.

Зависимость средневязкостного молекулярного веса от давлений при ударном сжатии представлена также в табл. 3. Эти данные можно объяснить нестойкостью полимера при условиях ударного сжатия, когда наряду с деструкцией образовавшихся цепей полимера происходит зарождение и рост новых цепей. При давлениях 430 кбар начинают преvalировать процессы деструкции.

В отличие от белого полиметилентетраоксида, получаемого путем катионной полимеризации, полимеры ТГФ, образующиеся в результате ударного сжатия, окрашены в темно-коричневый цвет. Они темнеют, но не плавятся даже при 500°C , в то время как полиметилентетраоксид с молекулярным весом $1 \cdot 10^6$ плавится при 42 — 45°C [12].

Структура полученных полимеров определялась ИК-спектральным анализом. Известно, что каталитическая полимеризация проходит с раскрытием цикла по связи С—О [12]



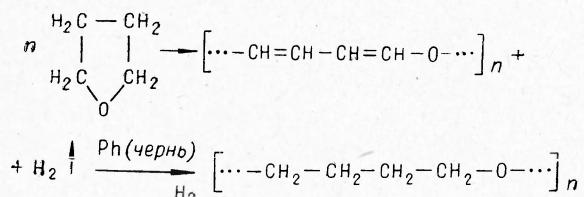
Если это имеет место и при ударном сжатии, то в ИК-спектре полимерных продуктов должны появиться полосы поглощения эфирной группы в районе 1070 — 1150 1/cm , полосы поглощения метиленовых групп при 1450 — 1430 ; 2850 и 2926 1/cm и полоса, соответствующая скелетному колебанию полиметиленовой цепи около 750 — 720 1/cm .

Действительно, в полученных спектрах видна интенсивная полоса 2860 1/cm с плечом около 2900 1/cm , узкая интенсивная полоса при 1430 1/cm и полоса средней интенсивности при 760 1/cm . Однако в случае ударного сжатия разрыв кольца может происходить не только по связи С—О. Совершенно не исключен разрыв по связи С—С, тем более, что энергия диссоциации связи С—О на 5 — 10 ккал/моль больше, чем для —С—С-связи [14], поэтому между кислородными атомами может находиться не четыре метиленовых группы, а больше или меньше. Однако в отличие от ИК-спектров полиметилентетраоксида отме-

чено значительное поглощение при 1630 1/cm , что обычно обусловлено сопряженными связями $-\text{C}=\text{C}-$ при отсутствии ароматических колец. Это могло произойти вследствие дегидрирования полиметиленовой цепи в условиях ударного сжатия. Тогда в ИК-спектре, кроме этой полосы, должно было бы появиться поглощение при $1270-1230 \text{ 1/cm}$, соответствующее $\text{C}-\text{C}$ -группе, а также в районе $990-960 \text{ 1/cm}$ за счет сопряженных $-\text{C}=\text{C}-$ -связей и около 690 1/cm . В исследованном ИК-спектре можно видеть интенсивные полосы при $1620, 1250, 970$ и 690 1/cm .

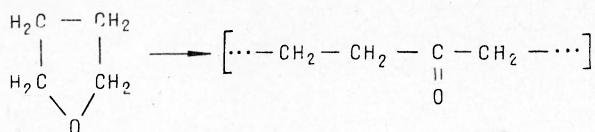
Подтверждением дегидрирования и образования сопряженных участков может служить интенсивная окраска полимера и то, что полимер практически не плавится. При нагревании полимера резко падает его растворимость, т. е. проходит его зашивание. Значительная деструкция полимерных цепей при увеличении амплитуды ударного сжатия может быть также объяснена сопряжением в цепи, так как полисопряженные участки цепи деструктируют гораздо легче, чем насыщенные вследствие их большой жесткости. Такую высокую степень дегидрирования, вероятно, можно объяснить смещением электронных облаков к электроноакцепторному кислороду, что ослабляет связи $\text{C}-\text{H}$. Наиболее достоверное количественное определение числа образовавшихся двойных связей ИК-спектральным методом провести не удалось из-за отсутствия шкалы интенсивностей линий поглощения аналогичных полимеров с различными количествами двойных связей.

Был применен химический метод количественного определения двойных связей путем катализитического гидрирования. При гидрировании на родиевом катализаторе (родиевая чернь) [15] было показано, что количество двойных связей на одно звено полимера равно 1,8, т. е. образующаяся цепочка полимера практически вся сопряжена



Гидрирование на родиевом катализаторе целесообразно, поскольку при полном гидрировании двойных связей $\text{C}=\text{C}$ не задеваются кето-группы, образование которых возможно при полимеризации ТГФ.

Обнаруженная в ИК-спектрах интенсивная полоса поглощения около 1720 1/cm может быть приписана поглощению карбонила при образовании кетонной группы, как и в случае катализитической полимеризации ТГФ [12]. Подтверждением этому может служить и поглощение при 1330 1/cm , где также поглощают алкилкетоны. Следовательно, в образовавшемся полимере возможна структура

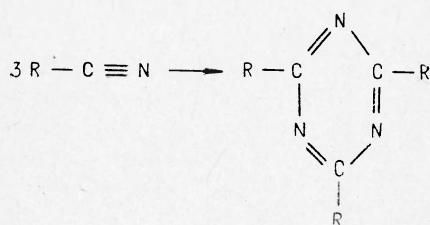


Таким образом, полимер ТГФ, образующийся при ударном сжатии, отличается от полиметилентетраоксида, получаемого катализитическим путем, образованием полисопряжения в цепи. Это открывает возмож-

ность для последующей модификации полученного полимера различными группами, придающими полимеру те или иные ценные свойства, а также, вероятно, путем сшивок различными соединениями, например перекисями, получать полимерные соединения типа каучуков.

Представляло интерес выяснить также возможности полимерных цепей по тройной связи соединений типа $R-C\equiv N$ (где R — алкильный радикал) в условиях ударного сжатия без применения катализаторов.

Полимеры с полисопряженными связями $-C=N-$ в основной цепи являются технически важными, так как обладают высокой термической стабильностью и полупроводниковыми свойствами. Однако получать такого рода полимеры затруднительно. Так, реакция пропионитрила, бутиронитрила, валеронитрила при давлениях 7000—8500 *атм* и температуре 60—125°С проходит с образованием циклического тримера



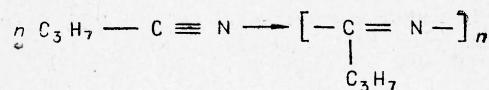
При давлении 35—50 тыс. *атм* и температуре 400°С эта реакция проходила количественно в течение нескольких минут [16]. При попытке полимеризации выше указанных соединений в присутствии катализаторов натрия и амида натрия получаются димеры и тримеры [7]. В работах [18—21] проведена полимеризация ацетонитрила, пропионитрила, капронитрила, бензонитрила по связи $C \equiv N$ с образованием полисопряженной цепи, при этом использовались мономеры в стехиометрических комплексах с координационно ненасыщенными галогенидами металлов ($TiCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3). Как инициаторы в этом случае использовались протонодонорные соединения (например, H_3PO_4 , HPO_3).

Объектом исследования был выбран бутиронитрил (нитрил масляной кислоты). Постановка опытов аналогична предыдущим. Нитрил масляной кислоты марки х. ч. очищался двухкратной разгонкой. Ударное сжатие осуществлялось разогнанными продуктами взрыва восьмимиллиметровым ударником, что соответствовало давлению 430 *кбар* (измерение в стали).

В результате ударного сжатия прозрачный исходный продукт окрасился в интенсивный красный цвет. Фильтрованием отделялась нерастворимая часть, представляющая собой продукты деструкции (по данным ИК-анализа — аморфный углерод).

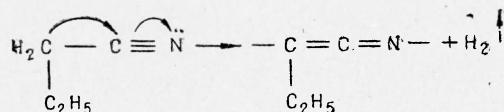
После отгонки из фильтра части непрореагированного нитрила масляной кислоты из оставшейся смеси толуолом и деканом (в соотношении 2 : 3) высаживался коричневый аморфный порошок с температурой размягчения 400°С. Выход полимера составлял 3,8—4,2% по весу от взятого в реакцию исходного вещества, а продукты деструкции — 0,3%.

Предполагалось, что возможным звеном полимерной цепи при полимеризации по связи $-C \equiv N$ может быть



Тогда в ИК-спектре продукта ударного сжатия должна исчезнуть сильная полоса поглощения нитрильной группы при 2230 cm^{-1} и появиться поглощение в районе 1690 — 1640 cm^{-1} , характерное для сопряженных $\text{C}=\text{N}$ -связей. Действительно, в исследуемом спектре полоса при 2230 cm^{-1} исчезла и появилась новая интенсивная полоса при 1680 cm^{-1} . В спектре также были соответствующие полосы поглощения CH_3 - и $-\text{CH}_2$ -групп алкильных ответвлений.

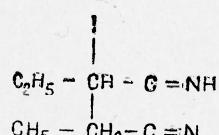
Весьма интенсивная полоса поглощения при 2050 cm^{-1} , очевидно, принадлежит кетениминной группировке $\text{C}=\text{C}=\text{N}$, которая образуется при сильном ударном сжатии нитрила масляной кислоты, когда происходит дегидрирование с отщеплением атомов водорода от углеродного атома, связанного с $\text{C}\equiv\text{N}$ -группой. В этом случае электронные облака от соседних связей $\text{C}-\text{H}$ смещены к электроотрицательной группе $\text{C}\equiv\text{N}$, что облегчает отщепление водорода [7]



При давлении $42,5 \text{ кбар}$ (измерение в стали) выход полимерного продукта падает до $1,7\%$, при этом продукты деструкции совсем не образуются. ИК-спектры в этом случае несколько отличались от описанных выше.

Прежде всего совершенно исчезла интенсивная полоса поглощения кетенимина при 2050 cm^{-1} , что указывает на отсутствие дегидрирования. В спектре отмечена слабая полоса поглощения при 2210 cm^{-1} , по-видимому, обусловленная колебаниями концевых нитрильных групп. Присутствие в спектре полосы поглощения при 3200 cm^{-1} может быть отнесено за счет колебаний иминогруппы $=\text{NH}$ в $\text{C}=\text{NH}$ -группе. О присутствии группы $\text{C}=\text{N}$ свидетельствует интенсивное поглощение при 1630 cm^{-1} .

Такие изменения в спектрах позволяют предположить, что помимо описанной выше структуры при сравнительно слабом ударном сжатии могут образоваться концевые $=\text{NH}$ -группы или конечные участки цепи вида



Таким образом, ударное сжатие нитрила масляной кислоты дало возможность получить полимер с $\text{C}=\text{N}$ -группой в основной цепи, наряду с которой в результате дегидрирования образуется кетениминная группа. Ранее такого вида полимеры не были получены.

Поступила в редакцию
14/III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Бабарэ, А. Н. Дремин и др. Высокомол. соед., 1967, 8, 642.
2. К. Р. Кинни. Сб. «Химия углеводородов нефти», 1958, 2, 93.
3. К. А. Тиличеев. ЖПХ, 1939, 12, 740.
4. В. Т. Brooks. Ind. Eng. Chem., 1926, 12, 740.

5. А. Н. Дремин, С. В. Першин. ФГВ, 1967, 3, 1, 143.
6. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская. Химия синтетических полимеров. М., 1964.
7. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии. Т. I. М., Госхимиздат, 1963.
8. К. Р. Кинни. Сб. «Химия углеводородов нефти», 1958, 2, 43.
9. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии. Т. II, ИЛ, 1958.
10. F. S. Dainton, K. J. Ivin. Quart Revs., 1958, 12, 61; F. S. Dainton. Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1710.
11. K. A. Smoli. Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 1717.
12. Б. А. Розенберг. Канд. дисс. М., 1964.
13. Л. В. Альтшуллер, М. И. Бражник и др. ЖЭТФ, 1958, 4, 886.
14. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич и др. Справочник «Энергия разрыва химических связей». М., Изд-во АН СССР, 1962.
15. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II, М., 1963.
16. T. L. Caipts, A. W. Sogchag. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5633.
17. Ж. Матье, А. Алле. Принципы органического синтеза. ИЛ, 1962.
18. V. A. Кавапов, V. P. Zubov. J. Polym. Sci. Part C., 1963, 4.
19. В. П. Зубов, И. П. Терехина и др. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., «Наука», 1963.
20. В. П. Зубов, Е. Т. Захаренко. Сб. «Гетероцепные высокомолекулярные соединения». М., «Наука», 1963.
21. В. П. Зубов, Н. Я. Реченская и др. Высокомол. соед., 1966, 8, 5.

УДК 536.46+662.216.5

ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ФОРМУЛА ДЛЯ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ НЕКОТОРЫХ СМЕСЕВЫХ СИСТЕМ

Б. В. Новожилов

(Москва)

Скорость горения конденсированных смесевых систем зависит не только от давления, как это имеет место у гомогенных порохов, но и от дисперсности входящих в систему компонентов (предполагается, что начальная температура и состав смеси фиксированы).

Вид зависимости $u(p, d)$ (u — линейная скорость горения, p — давление, d — размер частиц) определяется физико-химическими свойствами компонентов и кинетикой химических реакций, протекающих при горении.

Рассмотрим один из простейших случаев горения конденсированных смесевых систем. Предположим, что оба компонента (горючее и окислитель) легко газифицируются, а порядок химической реакции, протекающей в газовой фазе, не зависит от давления.

В зависимости от соотношения между величиной зоны подогрева $\sim D_{\rho_1}/\rho u$ (D — коэффициент диффузии, ρ и ρ_1 — плотности конденсированной фазы и газа) и размером частиц можно выделить два предельных случая горения.

При $l \gg d$ (рис. 1, а) смесевая система горит аналогично гомогенной. Пары окислителя и горючего в процессе подогрева до температуры зоны

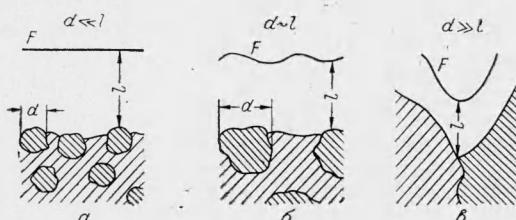


Рис. 1. Схема расположения фронта горения и поверхности смесевого состава.