

Авторы выражают глубокую благодарность Б. А. Долгоплоску за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

### Выводы

1. Исследована структура вулканизатов и определен состав продуктов взаимодействия хлоранила с непредельными полимерами.
2. Показано, что в условиях вулканизации реакция дегидрирования сопровождается присоединением хлоранила к полимерным молекулам по реакции Дильса — Альдера и протеканием других реакций.

Ярославский завод  
синтетического каучука

Поступила в редакцию  
26 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fisher, Indian Rubber Walrd, 101, 38, 1940.
2. R. Arnold, C. Collins, J. Amer. Chem. Soc., 61, 1407, 1939.
3. E. Farmer, Rubber Chem. and Technol., 15, 774, 1942.
4. С. Г. Жаворонок, Химия и химич. технология, 2, 626, 1959.
5. Н. Н. Стефанская, И. Ф. Гавриленко, И. Н. Маркевич, В. Л. Шмонина, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Изв. АН СССР, серия химич. 1967, 2355.
6. Г. А. Раузваев, Л. С. Троицкая, В. Н. Мяков, Б. Б. Троицкий, Докл. АН СССР, 170, 1342, 1966.
7. A. Gille, Kautschuk und Gummi, 19, 188, 1966.
8. В. Н. Рейх, Б. А. Файнберг, Методы технического контроля качества синтетических каучуков и латексов, Госхимиздат, 1951, стр. 145.
9. И. М. Кольтгоф, Р. Белчер, В. А. Стенгер, Дж. Матсугами, Объемный анализ, Госхимиздат, 1961, стр. 478.

УДК 541.64 : 543.544

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАЧАЛА РАЗЛОЖЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ПОЛИФЕНИЛЕНА МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*B. B. Коршак, K. K. Мозгова, D. Г. Вальковский,  
B. A. Хомутов*

В последние годы изучению поведения высоко- и низкомолекулярных соединений при высоких температурах посвящено большое число исследований. Проведенные в данной области работы преследовали различные цели: изучить механизм пиролиза отдельных соединений, продукты их термического распада, влияние различных условий реакции: температуры, давления, скорости пропускания веществ через нагретую аппаратуру, добавки катализаторов и др. Среди этих сообщений почти не встречаются исследования, сопоставляющие термостойкость высокомолекулярных соединений с низкомолекулярными, моделирующими элементарное звено полимера. Вместе с тем, представляло интерес проследить, существует ли такая зависимость и как она меняется с изменением отдельных параметров, например молекулярного веса соединения.

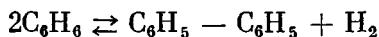
Использование для такого сопоставления только литературных данных, несмотря на их обширность, оказалось невозможным, так как условия, в которых велись эти исследования и методы оценки, сильно отличались друг от друга, поскольку цели данных исследований были различными.

Поэтому представлялось целесообразным провести специальные исследования, посвященные данному вопросу, в котором как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения могли быть изучены в одних и тех же условиях.

Цель настоящей работы — проследить такую зависимость на примере линейных ароматических углеводородов бензольного ряда, содержащих различное число бензольных колец в молекуле (бензол, дифенил, *n*-терфенил, *n*-кватерфенил) и полифенилена линейного строения.

Наличие определенной зависимости между термостойкостью названных выше углеводородов и полифенилена мы попытались выяснить путем сравнения температур начала разложения этих соединений, определяемых в одних и тех же условиях. При этом мы, стремясь упростить решение поставленной задачи, полагали, что это определение будет достаточным, если установить температуры, при которых начинают выделяться такие летучие соединения, как водород и метан.

Основанием к этому служили литературные данные, из которых было хорошо известно, что при нагревании бензола и полифениленов вначале имеет место диссоциация С—Н-связи с отщеплением водорода и одновременной конденсацией бензольных ядер между собой, например [1]



Хотя в реакции такого типа ароматические ядра не подвергались еще разрыву по С—С-связи, мы все же полагали возможным считать температуру начала выделения водорода температурой начала разложения вещества, поскольку оно уже начинало видоизменяться.

При более высоких температурах имеет место диссоциация С—С-связи ароматического кольца с образованием продуктов распада, среди которых обязательно присутствует метан.

Поэтому для установления факта разложения исследуемых соединений было вполне достаточно определить в летучих продуктах пиролиза присутствие водорода и метана, тем более что эти газы очень удобны для детектирования.

В литературе опубликован ряд сообщений с указанием температур начала разложения углеводородов бензольного ряда. Однако в зависимости от условий проведения и оценки процесса пиролиза различными авторами были получены температуры, существенно отличающиеся между собой. Так, например, Кинней [1] показал, что наиболее низкая температура, при которой начинается образование дифенила из бензола, равна 300°, если эта реакция проводится в запаянной трубке.

По данным Фримана, Фроста и Бовера [2], разложение бензола начинается при 593°. Хирш и Лиликвист [3] нашли, что бензол весьма устойчив при кратковременном нагревании до 870°, в этих условиях разлагается всего 5% углеводорода.

Джонс и др. [4] показали, что в паровой фазе бензол разрушается при 600°.

Такие же различия в температурах известны и для дифенила, который обладает более низкой температурой разложения по сравнению с бензолом. По данным тех же авторов [4], дифенил разрушается в конденсированной фазе при 570°, в то время как в паровой фазе — при 510—540°. Однако Кинней [1] показал, что термическая устойчивость дифенила выше, чем бензола вследствие дополнительной стабилизации молекулы за счет энергии резонанса.

Из других работ следует, что дифенил разлагается при 400—466 [5—9], 425 [10], 472° [11] и т. д.

Аналогичные расхождения известны и для других углеводородов: *n*-терфенила и *n*-кватерфенила.

## Экспериментальная часть

Для выполнения настоящего исследования нами была сконструирована пиролитическая ячейка, которая позволяла производить пиролиз как летучих, так и нелетучих соединений в замкнутом объеме. Ячейка была соединена с газовым хроматографом.

Исходные углеводороды были тщательно очищены.

Бензол был хроматографически чистым продуктом.

Дифенил дважды перекристаллизовывали из этанола. Элементарный анализ соответствовал теоретически рассчитанному. Температура плавления чистого продукта 70–70,2°.

*n*-Терфенил и *n*-кватерфенил являлись обычными сцинтилляторами и дополнительной очистке не подвергались. Температуры плавления этих соединений не отличались от литературных [12, 13].

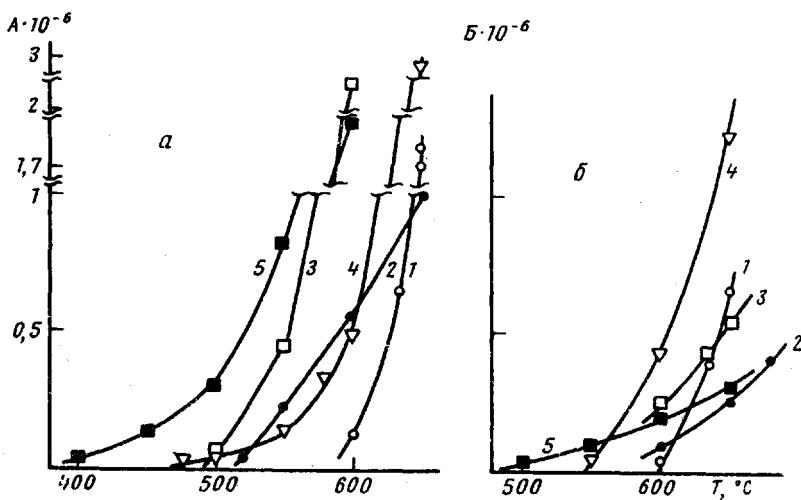


Рис. 1

Рис. 1. Кривые выделения водорода (а) и метана (б) при пиролизе углеводородов бензольного ряда и полифенилена (количество водорода рассчитано в молях на навеску 0,0015 г):  
1 — бензол, 2 — дифенил, 3 — *n*-терфенил, 4 — *n*-кватерфенил, 5 — полифенилен, полученный по методу Ковачика; А — число молей водорода, В — метана

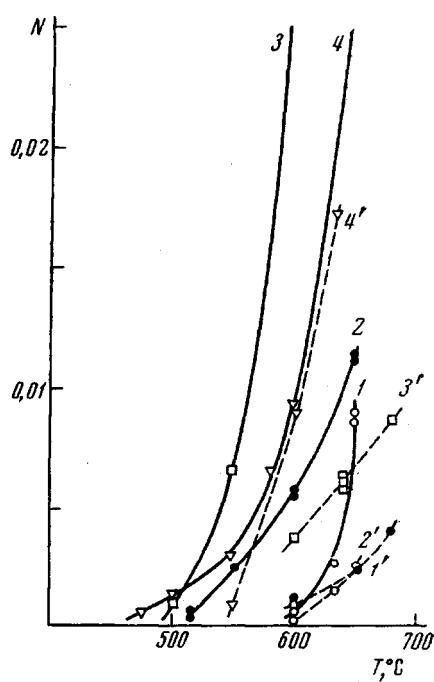


Рис. 2. Кривые выделения водорода и метана при пиролизе углеводородов бензольного ряда. Количество водорода рассчитано в молях на моль исходного вещества:

1, 1' — бензол, 2, 2' — дифенил, 3, 3' — *n*-терфенил, 4, 4' — *n*-кватерфенил; 1—4 —  $H_2$ , 1'—4' —  $CH_4$ ;  $N$  — число молей газообразных продуктов на моль исходного вещества

Рис. 2

Полифенилен, любезно предоставленный В. А. Сергеевым, был синтезирован по методу Ковачика [14]. Образец содержал остаточный хлор в количестве до 1% и представлял собой неплавкий и нерастворимый полимер.

Для работы были применены навески образцов по 15 мг.

Исследован интервал температур от 300 до 650°.

Продолжительность выдерживания образца в зоне нагрева (с учетом времени прогревания до нужной температуры) составляла всегда 8 мин.

Разделение газообразных продуктов деструкции осуществлялось на хроматографической колонке длиной 1,2 м и внутренним диаметром 6 мм, заполненной молекулярными ситами СаА (5 Å), причем при количественном определении водорода газом-носителем являлся аргон, а при определении метана использовали гелий. В обоих случаях скорость газа-носителя была равна 45 мл/мин, температура колонки 36°.

Конструкция прибора и методика пиролиза в замкнутом объеме будут описаны в следующей публикации.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные данные, указывающие на выделение водорода и метана при нагревании упомянутых выше соединений до температур порядка 400—600°.

Количество обоих газов в первом случае (рис. 1) отнесено к навеске образца, равной 0,0015 мг, во втором (рис. 2) — на оси ординат отложены

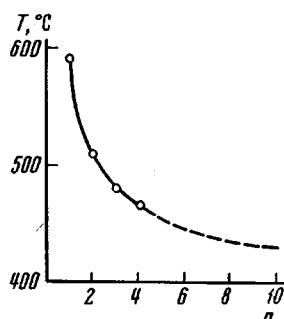


Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения углеводородов бензольного ряда от числа бензольных ядер ( $n$ ) в молекуле линейного углеводорода

те же количества выделяющихся газов, но выраженные в мольных долях. Поскольку молекулярный вес полифенилена нам не был известен, мы не могли определить, какую часть г-моля этого полимера составляет взятая навеска образца, равная 0,0015 г, поэтому мы не приводим соответствующих данных для полифенилена. Количество газов, отнесенное на элементарное звено, полностью повторяет характер кривых на рис. 1.

Показано, что полифенилен начинает отщеплять водород значительно раньше, чем ароматические углеводороды (рис. 1). Затем наблюдается отщепление водорода от кватерфенила, терфенила и дифенила. Позже других начинает отщеплять водород бензол.

Таким образом, с увеличением числа бензольных колец в молекуле углеводорода диссоциация водорода облегчается и происходит при более низкой температуре.

Это явление легко объяснимо, если принять во внимание увеличение возможностей различного рода реакций конденсации с возрастанием числа бензольных ядер в молекуле углеводорода.

Вероятно, в силу тех же причин полифенилен, который имеет значительно больший молекулярный вес, чем исследованные углеводороды, начинает разлагаться значительно раньше.

Не исключено также влияние и других факторов, например некоторой нерегулярности строения, присутствия остаточного хлора, некоторого количества примесей и т. п.

Изменение температуры начала разложения углеводородов в зависимости от числа бензольных колец в их молекуле графически выражается асимптотической кривой (рис. 3).

Показано, что разложение ароматических ядер, как и следовало ожидать, происходит при значительно более высокой температуре, чем отщепление водорода, причем последовательность кривых интенсивности выделения метана сохраняется в том же порядке, что и для кривых выделения водорода (см. рис. 1, 2).

### Выводы

1. Показано, что с ростом числа бензольных ядер в молекуле углеводорода температура начала разложения понижается, что, очевидно, связано с увеличением возможностей различного рода реакций конденсации.

2. По сравнению с углеводородами бензольного ряда полифенилен начинает разлагаться значительно раньше, что можно объяснить рядом причин: большим молекулярным весом полимера по сравнению с углеводородами, частичной нерегулярностью его строения, а также наличием остаточного хлора и возможных примесей.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
28 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Kinney, The chemistry of Petroleum Hydrocarbons, vol. II, N 1, 1954, p. 114.
2. J. H. Freeman, L. W. Frost, G. M. Bowege, E. J. Traupog, S. P. E. Transactions, 1965, 75.
3. S. S. Hirsch, M. R. Liliquist, J. Appl. Polymer Sci., 11, 305, 1967.
4. J. B. Jones, E. A. McElhill, J. O. Smith, J. Chem. Engng Data, 7, 277, 1962.
5. Ю. Г. Севастьянов, Л. А. Буланов, А. П. Смирнов-Аверин, Е. П. Каплан, О. М. Недедов, А. П. Чельцова, А. Д. Петров, Атомная энергия, 14, 555, 1963.
6. M. Clerge, Comm. Energie At (France) Rappi C. E. A. R.—2386, 1964, p. 69.
7. M. Lutz, Compt. rend., 259, 1841, 1964.
8. J. E. Collin, Accession 17941 Rept. NEMP 2114e Avaie A. E. C. 1964, p. 14.
9. L. B. Leatts Ir., D. N. Hess, H. F. McDuffic, U. S. At Energy Comm. OPNZ—3602, 1964, p. 45.
10. M. T. Raupeney Ir. and L. B. Leatts, U. S. At. Energy Comm. TY D-7641, 189, 1962.
11. J. Gasimann, J. M. Raygoza, Helv. chim. acta, 45, 1563, 1962.
12. By H. France, I. M. Heilborn, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1938, 1370.
13. F. Ullmann, G. M. Meyer, Liebigs Ann. Chem., 332, 52, 1904.
14. P. Kovacic, F. W. Koch, J. Organ. Chem., 28, 1864, 1963.

УДК 678.13/541.6

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦИЛОКСИАЛКАДИЕНОВ СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*К. А. Макаров, Г. М. Томашевская, А. Ф. Николаев*

Сополимеризация ацилоксиалкадиенов до настоящего времени почти не исследовалась. В литературе имеются лишь качественные данные по полимеризации ацилоксибутадиенов [1].

Цель настоящей работы — изучение сополимеризации 1-ацетоксибутадиена (1-АцБ), 2-ацетоксибутадиена (2-АцБ) и 2-ацетокси-3-метилбутадиена (2-Ац-3-МБ) со стиролом (Ст) и метилметакрилатом (ММА) и исследование свойств полученных материалов.