

УДК 541.64:542.952

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЗА ФРОНТАМИ УДАРНЫХ ВОЛН<sup>1</sup>

© 2001 г. И. М. Воскобойников

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 02.11.2000 г.  
Принята в печать 01.02.2001 г.

Проведены расчеты параметров ударно-волнового сжатия ряда непредельных углеводородов в предположениях об их полимеризации и деструкции за фронтом волн. Показано, что адиабаты Гюгонио акрилонитрила, акриламида, изопрена, пиперилена, октена, октина и некоторых других соединений при массовых скоростях 2–4 мм/мкс при температурах вещества за фронтом менее 2000 К согласуются с рассчитанными в предположении о полимеризации исходного соединения, а при больших массовых скоростях – деструкции до метана и углерода. Из-за полимеризации химические превращения непредельных углеводородов наблюдаются при меньших интенсивностях ударных волн, чем превращения алканов, несмотря на большие энергии разрыва двойных связей C=C по сравнению с одинарными.

Применение техники ударных волн дает возможность исследования состояний и превращений вещества при столь высоких температурах и давлениях, которые при других способах воздействия на него не могут быть достигнуты. Вещество в ударной волне переводится в состояние, которое в дальнейшем исследуется, за времена порядка десятых наносекунды. Поскольку длительность ударно-волновой регистрации около микросекунды, при рассмотрении протекающих за фронтом процессов можно пренебречь явлениями переноса в окружающую среду. Полученные в таких исследованиях данные полезны для анализа существующих моделей полимеризации и деструкции в более широком диапазоне изменения температуры и давления, чем это обычно делается.

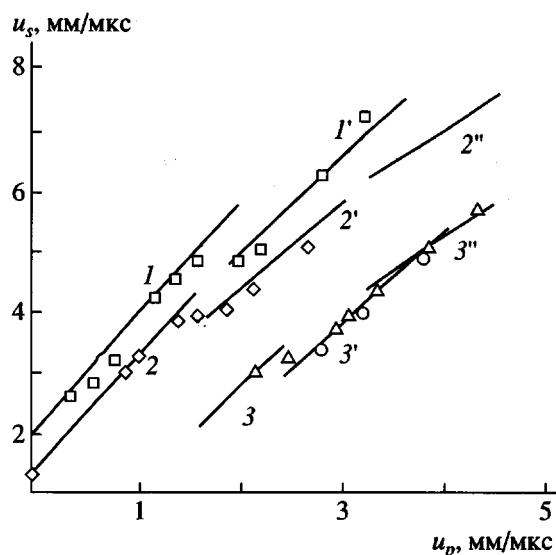
Наблюдаемые за фронтами достаточно интенсивных ударных волн в органических соединениях химические превращения обычно происходят за времена менее микросекунды. Факт превращения находит отражение в аномальном изменении различных параметров конечного состояния ве-

щества (например, температуры, оптической прозрачности, электропроводности и т.д.). Если превращение сопровождается изменением удельного объема, то меняется вид адиабаты Гюгонио (ударной адиабаты), которая определяется в подавляющем большинстве работ. Адиабату Гюгонио обычно представляют как зависимость  $u_s$  от  $u_p$ , где скорость распространения волны  $u_s = V_0 \sqrt{P/(V_0 - V)}$ , массовая скорость за фронтом волны  $u_p = \sqrt{P(V_0 - V)}$  ( $P$  – давление,  $V_0$  и  $V$  – начальный и конечный удельный объемы). Параметры конечных состояний с температурами более 2000 К удается объяснить деструкцией исходных органических соединений до метана, углерода, воды, азота и окислов углерода.

Минимальные интенсивности волн, при которых наблюдаются превращения органических соединений за ударными фронтами, связаны с наличием в молекуле тех или иных видов химических связей и различием энергий их разрыва. Превращения алканов и аренов начинаются при меньших интенсивностях волн (меньших массовых скоростях за фронтом волны), чем алканов. Соответствующие им температуры ударно-волнового сжатия составляют 800–1200 К, что в 1.5–2 раза меньше, чем для алканов и алкиламинов (2000 К). Поскольку энергии разрыва кратных углерод-углеродных связей

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-32162а).

E-mail: voskob@chph.ras.ru (Воскобойников Игорь Михайлович).



**Рис. 1.** Сравнение рассчитанных и экспериментальных адиабат Гюгонио акриламида ( $1, 1', 1''$ ), акрилонитрила ( $2, 2', 2''$ ), пиперилена и изопрена ( $3, 3', 3''$ ). Ордината адиабат  $3, 3'$  и  $3''$  соответствует  $u_s - 2$  мм/мкс.

существенно больше, чем одинарных, при развитии превращения через разрыв слабейшей связи можно было ожидать иной ситуации. Скорости деструкции алканов, алkenов и аренов при равных температурах не сильно отличаются и определяются энергией разрыва одинарной связи. Это и наблюдается в кинетике распада паров углеводородов при высоких температурах.

**Таблица 1.** Некоторые свойства изученных соединений

Соединение	Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup>	Скорость звука $C_0$ , мм/мкс	Энтальпия образования $H_f^0$ , кДж/моль
Акрилонитрил	0.806	1.21	150
Акриламид	1.1	1.95	-203
Пиперилен	0.683	1.1	48.3
Изопрен	0.68	1.1	49.3
Октин	0.76	1.3	-92.4
Гептен	0.70	1.2	-97.8
Октен	0.72	1.28	-123.3
Стирол	0.906	1.5	103.8

Меньшие интенсивности ударных волн, при которых происходит превращение непредельных углеводородов, можно объяснить тем, что на начальном этапе имеет место их полимеризация. Так, при сравнении адиабат Гюгонио акриламида, акрилонитрила и изопрена с адиабатами Гюгонио возможных продуктов их полимеризации установлена близость удельных объемов вещества за фронтами достаточно интенсивных волн в исходных соединениях и продуктах полимеризации при равном давлении [1–3].

Результаты подобного сравнения наглядны и убедительны, но его проведение в общем случае не всегда возможно технически и достаточно трудоемко. Более доступно сравнение экспериментальных данных с результатами расчетов адиабат Гюгонио в разных предположениях относительно состояния вещества за фронтом волны (сохранение исходного соединения, его полимеризация и деструкция). К тому же при проведении оценочных расчетов появляется возможность учета различия температур в сравниваемых веществах из-за выделения энергии при полимеризации исходного соединения.

На рис. 1 экспериментальные скорости распространения волн  $u_s$  в акриламиде [1], акрилонитриле [3], изопрене [2] и пиперилене сравниваются со значениями, рассчитанными в предположениях об отсутствии химических превращений, полимеризации и деструкции исходного соединения за фронтом волны. При малых интенсивностях волн значения  $u_s$  близки к тем, которые ожидались в предположении о сохранении химической структуры исходного соединения за фронтом волны (кривые 1–3), а при несколько больших интенсивностях волн – в предположении о его полимеризации (кривые 1'–3'). Для исходных соединений адиабаты Гюгонио рассчитывались по обобщенной зависимости  $u_s = C_0 + 2u_p - 0.1 u_p^2/C_0$ , где  $C_0$  – скорость звука в начальных условиях,  $u_p$  – массовая скорость за фронтом волны [4]. По обобщенной зависимости были рассчитаны адиабаты Гюгонио возможных продуктов полимеризации, если они не были определены экспериментально как, например, для изопренового каучука. Величины скоростей звука, плотностей  $d$  и энталпий образования  $H_f^0$  в начальных условиях приведены в табл. 1.

При расчете адиабат Гюгонио в случае полимеризации исходных соединений использовалась система уравнений, предложенная в работе [5]. Полагалось, что при замене двойной связи  $C=C$  на две одинарные выделяется ~83.6 кДж/моль. По той же схеме [5] проведены расчеты и в предпо-

ложении о деструкции исходных соединений до метана, углерода в алмазной фазе, азота и воды (выбранное состояние углерода соответствует его фазовой диаграмме при реализуемых температурах и давлениях). Результаты представлены на графиках кривыми  $I''$ – $3''$ . Похоже, что для акриламида, акрилонитрила и изопрена измерения проводились при достаточно низких интенсивностях волн, при которых не достигаются температуры  $\sim 2000$  К, достаточные для деструкции алканов за времена порядка микросекунды. К тому же дополнительное изменение удельного объема из-за деструкции полимера не ведет к ощутимому изменению вида адиабаты Гюгонио в ограниченном диапазоне интенсивностей волн, хотя в более широком диапазоне этот эффект будет заметнее.

Для соединений с другим элементным составом изменение вида адиабаты Гюгонио при деструкции будет иным. На графиках рис. 2 экспериментальные скорости распространения волн в октине, гептена и октена [6] и стироле [7, 8] сравниваются со значениями, рассчитанными в разных предположениях о химическом превращении за фронтом волны исходного соединения. Результаты расчетов приводятся в табл. 2 и 3). При массовых скоростях до 2.5, 2.0 и 1.5 мм/мкс описание адиабат Гюгонио октена, октина и стирола возможно в предположении о сохранении за фронтом волны исходных соединений. В диапазоне массовых скоростей 3–4 мм/мкс для гептена и октена, 2.5–3 мм/мкс – для октина и 1.7–2.1 мм/мкс – для стирола рассчитанные в предположении о полимеризации рассматриваемых соединений скорости ударных волн лучше согласуются с экспериментальными значениями. При еще больших массовых скоростях наблюдаемые скорости распространения волн близки к значениям, ожидаемым в предположении деструкции до метана, углерода и азота.

Заметим, что в ограниченном диапазоне массовых скоростей, когда предположительно происходит полимеризация гептена и октена, зависимость  $u_s$  от  $u_p$  проходит чуть-чуть правее зависимости, рассчитанной при больших массовых скоростях для деструкции до метана и углерода. Обе зависимости расположены правее адиабаты Гюгонио исходных соединений. При деструкции стирола наблюдается дополнительный сдвиг адиабаты вправо по отношению к адиабате, рассчитанной в предположении о полимеризации.

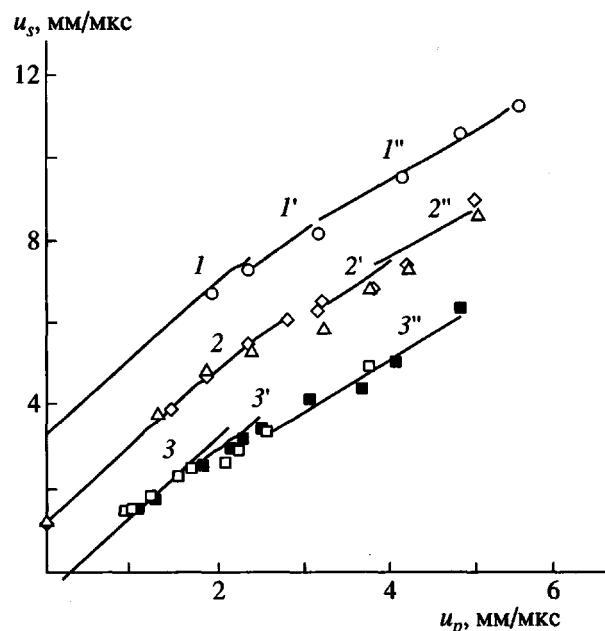


Рис. 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных адиабат Гюгонио октина ( $1, 1', 1''$ ), гептена и октена ( $2, 2', 2''$ ) и стирола ( $3, 3', 3''$ ). Ордината адиабат  $1, 1'$  и  $1''$  соответствует  $u_s + 2$  мм/мкс, ордината адиабат  $3, 3'$  и  $3''$  –  $u_s - 2$  мм/мкс.

Температуры за ударными фронтами, рассчитанные в предположении о полимеризации гептена и октена при массовых скоростях более 4 мм/мкс и октина при массовых скоростях более 3 мм/мкс, превышают 2000 К. При таких температурах наблюдается деструкция алканов и вполне реальная деструкция рассматриваемых соединений после полимеризации. Для сравнения при массовых скоростях меньше 4 мм/мкс гексан, циклогексан и алкиламины сохраняют оптическую прозрачность за фронтом волны [9], указывающую на отсутствие их деструкции. Температуры исходного вещества за фронтом ударной волны для таких массовых скоростей меньше 2000 К (расчет проводился, как описано в работе [10]). Деструкция ПС (как арена) происходит при температурах выше 1250–1300 К, которые за фронтом ударной волны в стироле достигаются при массовых скоростях более 2.0 мм/мкс.

Иными словами, полимеризацией алkenов и алкинов за фронтом ударной волны на начальной стадии, сопровождающейся выделением энергии, удается объяснить более низкие, чем для алканов минимальные интенсивности волн, при которых наблюдаются превращения, завершающиеся при больших интенсивностях волн деструкцией.

**Таблица 2.** Расчетные значения  $T$ ,  $u_s$  и  $u_p$  для разных давлений за фронтом ударной волны при полимеризации исходных соединений

Соединение	$p$ , ГПа	$T$ , К	$u_s$ , мм/мкс	$u_p$ , мм/мкс
Акрилонитрил	7	1535	4.35	2.02
	9	1770	4.82	2.34
	11	2005	5.24	2.64
	13	2240	5.63	2.9
Акриламид	10	1270	4.75	1.9
	12.5	1440	5.2	2.16
	15	1610	5.6	2.41
	17.5	1780	5.97	2.64
	20	1940	6.32	2.85
	22.5	2110	6.64	3.05
Стирол	7	1120	4.48	1.72
	9	1270	4.95	2.01
	11	1425	5.37	2.26
	13	1580	5.75	2.5
Гептен	13	1430	6.19	3.03
	16	1650	6.74	3.39
	19	1870	7.27	3.73
	22	2090	7.75	4.05
Пиперилен	8	1400	4.88	2.4
	10	1590	5.38	2.72
	12	1785	5.82	3.02
	14	1980	6.23	3.29
	16	2170	6.61	3.54

**Таблица 3.** Расчетные значения  $u_s$ ,  $T$ ,  $p$  за фронтом ударной волны в исходном соединении при различных  $u_p$

Соединение	$u_p$ , мм/мкс	$u_s$ , мм/мкс	$T$ , К	$p$ , ГПа
Акрилонитрил	1.0	3.13	625	2.52
	1.3	3.67	745	3.85
	1.6	4.2	885	5.41
	1.9	4.71	1040	7.22
	1.0	3.9	540	4.29
Акриламид	1.4	4.65	680	7.17
	1.8	5.39	855	10.67
	2.2	6.11	1060	14.78
	1.0	3.43	580	3.11
Стирол	1.2	3.8	650	4.14
	1.4	4.17	725	5.29
	1.6	4.53	805	6.57
	1.8	4.88	895	7.96
Пиперилен	1.8	4.38	935	5.38
	2.0	4.7	1020	6.43
	2.2	5.02	1110	7.54
	2.4	5.33	1210	8.74
Гептен	2.6	5.63	1310	10.0
	1.4	3.82	675	3.75
	1.6	4.18	745	4.68
	2.0	4.85	895	6.8
	2.4	5.51	1065	9.25
	2.8	6.13	1250	12.02
	3.0	6.43	1350	13.51

Рассчитанные температуры за фронтами ударных волн в рассмотренных выше соединениях для тех интенсивностей волн, выше которых наблюдаются превращения за фронтом волны, составляют ~800 К для акрилонитрила, акриламида и стирола. Для октина, гептена, октена и пиперилена они несколько выше и равны 900, 1100 и 1200 К соответственно. Указанные значения относятся к

временам превращения около 0.1 мкс. Температуры, определяющие начало превращения в этих соединениях, не могут быть измерены, поскольку органические жидкости (кроме галогенсодержащих и, возможно, серосодержащих соединений) сохраняют прозрачность в видимой части спектра за фронтами ударных волн, если не происходит их деструкции. Это, конечно, создает неопределен-

ность в значениях температур, по достижении которых наблюдаются превращения за фронтом волны. Однако для качественных оценок такая неопределенность несущественна.

Превращения стирола за фронтом ударной волны за времена порядка 0.1 мкс наблюдаются при достижении температуры 800 К. Подстановка этого значения в соотношения для скорости инициирования термической полимеризации стирола  $10^{6.8} e^{-11500/T}$  и  $10^{9.7} e^{-9600/T}$  моль<sup>-1</sup> л с<sup>-1</sup> из работы [11] дает для времен полимеризации величины, на 7 и 3 порядка большие.

Скорость термического инициирования полимеризации при температурах ниже 400 К мала, а на точность ее определения сильно влияет наличие малых примесей перекисного характера, кислорода воздуха и других инициаторов. Экстраполяция недостаточно обоснованных теоретически соотношений в большом диапазоне температур рискованна. Сделанные оценки указывают на то, что экстраполяция рассмотренных соотношений на температуры 800 К и выше явно неприемлема.

Возможна точка зрения, что для описания кинетики превращения сжатых в ударной волне конденсированных веществ не следует вообще привлекать данные, полученные в обычных условиях или для газовой фазы при высоких температурах. Однако, по крайней мере, когда имеет место деструкция органических соединений в ударной волне через разрыв слабейшей химической связи, эти данные оказываются полезными. Так, скорость разложения сильно разбавленных аргоном или азотом паров *n*-гексана и ацетонитрила в ударной трубе при температурах до 1200–1500 К может быть описана выражениями  $k = 10^{14} \exp(-31200/T)$  и  $k = 10^{15.8} \exp(-48600/T)$  [12, 13]. Экстраполяция значений  $k$  на температуры 2000–2500 К позволяет с приемлемой точностью предвидеть интенсивности волн, при которых наблюдается деструкция жидких алканов и ацетонитрила [14] за фронтом ударной волны.

Следует еще раз обратить внимание на то, что на начальной стадии превращения алканов за фронтом ударной волны происходит их полимеризация при температуре, меньшей той, при которой за те же времена наблюдается деструкция алканов. Это объясняет то, что превращение алканов имеет место при меньших интенсивностях

волн, чем алканов, хотя энергия разрыва двойной связи C=C больше, чем одинарной. Обычно используемые зависимости скорости термического инициирования полимеризации алканов от температуры непригодны для описания процесса выше 800 К за фронтом ударной волны.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веретенников В.А., Дремин А.Н., Михайлов А.Н. // Физика горения и взрыва. 1966. № 3. С. 95.
2. Афанасенков А.Н., Воскобойников И.М., Гогуля М.Ф., Катков А.И. // Физика горения и взрыва. 1974. № 3. С. 392.
3. Якушев В.В., Набатов С.С., Якушева О.Б. // Физика горения и взрыва. 1974. № 4. С. 583.
4. Афанасенков А.Н., Воскобойников И.М., Богомолов В.М. // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1969. № 4. С. 137.
5. Воскобойников И.М. // Хим. физика. 1991. № 5. С. 672.
6. Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Радченко О.А., Сычевская Н.В., Шутов В.В. // Хим. физика. 1992. № 3. С. 424.
7. Трунин Р.Ф., Жерноклетов М.В., Кузнецов Н.Ф., Сутулов Ю.Н. // Хим. физика. 1989. № 4. С. 539.
8. Якушева О.Б., Якушев В.В., Дремин А.Н. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 7. С. 1697.
9. Воскобойников И.М. // Хим. физика. 1997. № 3. С. 108.
10. Воскобойников И.М., Гогуля М.Ф. // Физика горения и взрыва. 1978. № 5. С. 105.
11. Бемфорд К., Барб У., Джэнкинс А., Оньон П. // Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
12. Levuch S.S., Savchenkov A.Z., Abadzhev S.S., Shevchuk V.V. // Neftekhimiya. 1970. № 10. P. 656.
13. Lifshitz A., Moran A., Bidani S. // Int. J. Chem. Kinet. 1987. № 19. P. 61.
14. Воскобойников И.М., Толстов И.К. // Хим. физика. 1997. № 7. С. 108.

# Polymerization of Unsaturated Hydrocarbons Behind the Shock Front

I. M. Voskoboinikov

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

**Abstract**—The parameters of shock compression of some unsaturated hydrocarbons were calculated based on the assumptions of their polymerization and degradation behind the shock front. The hugoniots for acrylonitrile, acrylamide, isoprene, piperylene, octene, octyne, and some other compounds were shown to agree with those calculated on the assumption of polymerization of a starting material at mass velocities of 2–4 mm/ $\mu$ s or its degradation to methane and carbon at high mass velocities. Owing to polymerization, chemical transformations of unsaturated hydrocarbons are observed at lower shock wave intensities than in the case of alkanes, despite the higher energies of dissociation of double C=C bonds as compared to the single bonds.

Сдано в набор 22.06.2001 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 20.0

Подписано к печати 29.08.2001 г.

Усл. кр.-отт. 6.7 тыс.

Формат бумаги 60 × 88 $\frac{1}{3}$

Уч.-изд. л. 20.0

Бум. л. 10.0

Тираж 329 экз.

Зак. 2527

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,  
Отделение общей и технической химии РАН,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6  
Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы