

Издается с 1947 г.

Выходит 4 раза в год на русском, армянском и английском языках

ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ Ա.Գ. – գլխավոր խմբագիր  
ԻՆՃԻԿՅԱՆ Մ.Գ. – գլխավոր խմբագրի տեղակալ  
ՍԱԿՅԱՆ Ս.Ս. – պատասխանատու քարտուղար

#### ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԿՈՒԵՔՐ

ԲՄԳԱՆՅԱՆ Շ.Հ., ԳՅՈՒՆԱԶԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Գ.Հ., ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ Ս.Գ.  
(պատասխանատու խմբագիր), ԹՎԱԳՅԱՆ Լ.Ա., ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ Հ.Գ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա.  
(պատասխանատու խմբագիր), ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ Է.Ա., ՄԱՐԳԱ-  
ՐՅԱՆ Շ.Ա. (պատասխանատու խմբագիր), ՄԱՅՈՅԱՆ Ս.Գ. (պատասխանատու խմբա-  
գիր), ՍԻՐԱԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա.

#### ԽՐԱԳՐԱԿԱՆ ԽՈՐՀՈՒՐԳ

ԱՆԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԲԱՐԱՅԱՆ Հ.Գ., ԲԱՐԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅՐԱՎՅԱՆ Դ.Ս., ԳՐԻԳՈ-  
ՐՅԱՆ Ս.Կ., ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ Ա.Հ., ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱՍՆԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՈՒՈՒՅԱՆ  
Ո.Ա., ՄԱՆՆԻՇՅԱՆ Հ.Ա., ՆԱՎՈՐՅԱՆ Լ.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒՔԻԱՍՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – главный редактор  
ИНДЖИКЯН М.Г. – заместитель главного редактора  
СААКЯН С.С. – ответственный секретарь

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

ԱՐԱՔԵՏՅԱՆ Ս.Մ., ԲԱԴԱՅԱՆ Ս.Ո., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Դ.Ո., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ս.Գ. (ответств. ре-  
дактор), ԴՈՎԼԱՅԱՐՅԱՆ Ա.Խ., ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Կ.Ա. (ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Ս.Ա.  
(ответств. редактор), ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ Յ.Ա., ՄԱՇՅՅԱՆ Ս.Գ. (ответств. редактор), ՍԻՐԱ-  
ԿԱՆՅԱՆ Մ.Ա., ԿԱՎԱԴՅԱՆ Լ.Ա., ԿԱՉԱՏՐՅԱՆ Ա.Գ.

#### РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ԱՌՈՒՅԱՆ Լ.Ա., ԲԱԲԱՅԱՆ Գ.Գ., ԲԱԲԱՅԱՆ Ս.Գ., ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ Դ.Ս., ԳԵ-  
ՎՈՐԿՅԱՆ Ա.Ա., ԳՐԻԳՐՅԱՆ Ս.Կ., ԴՈՎԼԱՅԱՆ Վ.Վ., ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ Ս.Ս., ԿՐՈՐՅԱՆ Ր.Ա.,  
ՄԱՏՆԻՍՅԱՆ Ա.Ա., ՆՈՐԱՎՅԱՆ Ա.Ս., ՍՈՒԿԻԱՅԱՆ Ա.Գ.

МАНТАШЯН А.А. – Editor-in-chief  
ИНЖИКЯН М.Г. – Deputy Editor  
СААКЯН С.С. – Technical Editor

#### EDITORIAL BOARD

BADANYAN Sh.H., GRIGORYAN G.H., GRIGORYAN S.G. (executive editor),  
GULNAZARYAN A.Kh., HAYRAPETYAN S.M., KHACHATRYAN H.G., KOSTANYAN K.A.  
(executive editor), MARKARYAN E.A., MARKARYAN Sh.A. (executive editor), MATSOYAN S.G.  
(executive editor), SIRAKANYAN M.A., TAVADYAN L.A.

#### EDITORIAL COUNCIL

AVETISYAN A.A., BABAYAN G.G., BABAYAN S.G., DOVLATYAN V.V., GAYBAKYAN D.S.,  
GEVORKYAN A.H., GRIGORYAN S.K., HAKOBYAN L.A., KUROYAN R.A.,  
KARAKHANYAN S.S., MATNISHYAN H.A., NORAVYAN A.S., SUKIASYAN A.G.

© Издательство "Гитутюн" НАН Республики Армения  
Химический журнал Армении, 1999

К. 75 АСТНО ИСАИ АН СТЕБИНИ

ЕИ ДИОАГОРЕ, ИСАИ АН СТЕБИНИ



... ..

... ..

# К 75-ЛЕТИЮ НИКОЛАЯ СЕРГЕЕВИЧА ЕНИКОЛОПОВА (ЕНИКОЛОПЯНА)

(1924-1993)

Академик Николай Сергеевич Ениколопов является одним из ярких представителей всемирно известной школы химической физики лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова. В эту школу – Институт химической физики АН СССР – он пришел после окончания химико-технологического факультета Ереванского политехнического института и оставил свой неизгладимый след, войдя в первые ряды ее выдающихся представителей.

Академика Н.С.Ениколопова-ученого характеризовали смелые идеи, поиск нового и оригинального в осуществлении и исследовании сложных химических процессов, глубокое проникновение в их суть. Залогом научных успехов ученого были его природный талант и глубокая интуиция. Широкий спектр его научных интересов, оригинальность поставленных проблем и поиск их решений постоянно базировались на кинетическом подходе. Он был незаурядным кинетиком и по натуре своей соответствовал этому научному призванию.

Формирование Ениколопова-ученого начиналось в лаборатории профессора А.Б.Налбандяна в ИХФ АН СССР, тогда уже известного ученого (в дальнейшем академика АН Армении). Выполненная под его непосредственным руководством и руководством Н.Н.Семенова кандидатская диссертация Н.С.Ениколопова была посвящена изучению механизма цепной разветвленной реакции окисления оксида углерода.

Творческие способности Н.С.Ениколопова полностью раскрылись в его исследованиях и трудах в области кинети-

ки цепных вырожденно-разветвленных реакций газофазного окисления углеводов. Цикл этих работ является фундаментальным вкладом в теорию и практику сложных цепных процессов и принес ему всеобщее признание. Кинетический и математический анализы ряда интересных явлений, проявляющихся в этих процессах, выполненных молодым Н.С.Ениколоповым, получили и получают свое подтверждение в дальнейших исследованиях многих ученых.

В период творческого расцвета Н.С.Ениколопов по предложению Н.Н.Семенова вместе со своими учениками начал исследовать сложные проблемы полимеризационных процессов, став в скором времени одним из самых крупных специалистов в этой области.

В новой области исследований в полной мере проявился не только яркий талант ученого, но и блестящие способности организатора науки. Результаты не заставили себя ждать. Им были получены абсолютно новые результаты как по механизму полимеризации гетероатомных соединений, так и по реализации полученных результатов в промышленности. Так, открытие нового элементарного акта в процессах образования гетероатомсодержащих макромолекул – передачи цепи с разрывом – принесло ему мировую известность, а созданный под его руководством технологический процесс получения термостабильного полиформальдегида до сих пор является уникальным в мировой практике.

Впоследствии Николай Сергеевич возглавил исследования по макрокинетике полимеризации и оптимизации промышленных процессов. Впервые в мировой практике был разработан новый способ получения полимерных материалов методом фронтальной полимеризации, позволяющий существенно увеличить удельную производительность процесса с уменьшением энерго- и материальных затрат и получить качественно новые материалы. Ученые многих стран достойно оценили актуальность этого нового направления и стали интенсивно им заниматься.

Наряду с этим Н.С.Ениколопов взялся за новую проблему – создание полимерных композиционных материалов с широким спектром физико-механических свойств: сверхпрочных и высокомодульных армированных систем, а также дисперсно наполненных крупнотоннажных полимерных композиций. На основе результатов этих работ было создано Научно-производственное объединение "Норпласт" для промышленной реализации ряда его идей, в том числе нового метода полимеризационного наполнения.

В течение многих лет Н.С.Ениколопов возглавлял научно-технические советы, отдел полимеров и композиционных материалов в ИХФ АН СССР, а затем созданный им Институт синтетических полимерных материалов. Ведя огромную организационную и общественную работу, участвуя в Погуошском движении, он продолжал плодотворную исследовательскую работу теперь уже в области твердофазных химических и физических процессов органических и неорганических веществ.

В последние годы жизни Николаем Сергеевичем было сделано удивительное открытие. Он обнаружил, что в определенных условиях под действием внешних механических сил химическая реакция в твердом веществе может протекать по ранее неизвестному механизму. При этом внешнее механическое воздействие может перейти в энергию химического процесса не через тепло, а непосредственно через локализацию механической энергии в высокочастотную колебательную энергию, необходимую для протекания твердофазных химических и физических процессов. Эти идеи легли в основу разработки эффективных принципов утилизации отходов твердых органических материалов и создания новых порошковых технологий, а также методов твердофазного синтеза органических и неорганических веществ в условиях давления со сдвигом.

Заслуги академика Н.С.Ениколопова отмечены высокими наградами правительства. Он является лауреатом Ленинской

премии, премии им. В.А.Каргина, членом зарубежных академий.

Н.С.Ениколопов, работая в Москве, постоянно был связан с Арменией. Он родился и вырос в Нагорном Карабахе в г.Степанакерте, где и окончил среднюю школу. Получив высшее образование в Ереване, он работал в Институте химии Академии наук и был командирован в Кировакан на Химический комбинат. Здесь он работал под руководством профессора Л.А.Ротиняна, который стал его первым научным наставником и рекомендовал Ениколопова в ИХФ к Н.Н.Семенову. С тех пор Николай Сергеевич жил и работал в Москве. Однако не потерял связи с Арменией, куда он часто приезжал, выступал с докладами в Академии наук, Государственном университете, Политехническом институте, различных научных организациях и крупных промышленных предприятиях как в Ереване, так и в Кировакане. Он живо интересовался научными проблемами республики, ее жизнью в целом и старался быть полезным ей. Ениколоповым были созданы научные группы в различных научных организациях, которые вели научно-исследовательскую работу под его научным руководством. Неценима заслуга Ениколопова в подготовке высококвалифицированных научных кадров для Армении. Многие выпускники ереванских вузов проходили аспирантуру и стажировку в Москве под научным руководством академика Н.С.Ениколопова и ныне работают в Армении.

*В настоящем номере "Химического журнала Армении", посвященном 75-летию со дня рождения академика Николая Сергеевича Ениколопова, публикуются статьи из области его научных интересов, включая работы учеников и коллег.*

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ТРЕХЪЯДЕРНЫЕ  $\mu_3$ -ОКСОКАРБОКСИЛАТЫ  
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА  
И СВОЙСТВА\*

Г. И. ДЖАРДИМАЛИЕВА и А. Д. ПОМОГАЙЛО

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московская обл., Россия

Постушило 10 III 1999

Взаимодействием свежеполученных гидроксидов металлов с неопредельными дикарбоновыми кислотами впервые получены  $\mu_3$ -оксомалеинаты, итаконаты и ацетилендикарбоксилаты Fe(III), Cr(III). Состав и структура синтезированных соединений изучены методами элементного анализа, ИК и EXAFS спектроскопии, магнетохимии, а также время-пролетной масс-спектрометрией. Атомы металла формируют трехъядерный кластерный остов с атомом кислорода в центре и мостиковыми карбоксилатными группами. Для малеината Fe(III) длина связи Fe-Fe имеет значение 3,29 Å, а расстояния до атома мостикового кислорода и до атомов O лигандного окружения соответственно равны 1,94 и 2,03 Å.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 16.

Трехъядерные оксоцентрированные карбоксилаты переходных металлов общей формулы  $[M_3O(O_2CR)L_3]^{n+}$  (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и др., L = H<sub>2</sub>O, пиридин и др.) широко используются как катализаторы или интермедиаты в реакциях окисления многих органических субстратов [1, 2], а также в качестве моделей для

\* Авторы посвящают свой труд памяти академика Н.С.Ениколопова, с которым плодотворно работали многие годы, в связи с 75-летием со дня его рождения. Его идеи уже инициировали развитие многих областей полимерной науки и еще многие годы будут развиваться многочисленными учениками и коллегами, к которым авторы хотели бы отнести и себя.

активных центров металлопротеинов [3]. Интенсивно изучаются их структура, спектроскопические, магнитные и редокс-свойства [4-7]. В этих соединениях с металл-оксокарбоксилатными фрагментами атом кислорода находится в общей плоскости с окружающими его тремя атомами металла, составляющими практически равносторонний треугольник, а карбоксилатные группы образуют мостики между атомами металла. Между тем, в литературе отсутствуют сведения о полиядерных комплексах переходных металлов с неопределенными карбоксилатными лигандами, хотя эти соединения представляют дополнительный интерес для получения металлсодержащих полимеров с необычными структурой и свойствами [8,9]. Ранее нами получены и охарактеризованы трехъядерные оксоакрилаты Fe(III), Cr(III) и V(III) [10-12]. Варьируя природой неопределенного лиганда, можно целенаправленно влиять на устойчивость и реакционную способность кластерсодержащего мономера и полимера на его основе. Настоящая работа посвящена изучению структуры и свойств ранее не описанных  $\mu$ -оксокомплексов переходных металлов с неопределенными дикарбоновыми кислотами.

### Методика эксперимента

Акрилаты металлов (MAcr) получали по методикам, описанным в работах [10-12]. Ацетилендикарбоксилаты металлов (FeAdc, CrAdc) получали растворением свежеполученных гидроксидов металлов в двухкратном избытке ацетилендикарбоновой кислоты в водно-метанольном растворе при кипячении. Целевой продукт выделяли осаждением диэтиловым эфиром и сушили в вакууме при 40 °С.

Малеинаты (FeHMal, CrHMal) и итаконаты (FeItac, CrItac) синтезировали растворением гидроксидов Cr(II) и Fe(III) в метанольном растворе двухкратного избытка малеиновой кислоты при тщательном перемешивании, при температуре 50-60 °С. Время синтеза составляло 24 ч. Затем раствор отфильтровали от непрореагировавшего гидроксида, конечный продукт осаждали трехкратным избытком диэтилового эфира, промывали эфиром и сушили в вакууме 1 ч при 40-50 °С, выход 65-70%.

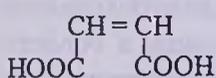
ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-325", образцы готовили в виде таблеток с КВг. Элементный анализ проводили атомно-адсорбционным методом на приборе "Сатурн" и методом органического микроанализа. Магнитную восприимчивость измеряли методом Фарадея при температурах  $T=80$  и  $290$  К. Магнитный момент вычисляли по формуле  $\mu_{\text{эфф}} = 2.84(\chi_{\text{ат}} T)^{1/2}$ , где  $\chi_{\text{ат}}$  - парамагнитная восприимчивость, отнесенная к одному *гат* металла.

Масс-спектрометрическое исследование комплексов Fe(III), Cr(III) проводили на время-пролетном масс-спектрометре типа масс-рефлектон, с экстракцией растворенных ионов при атмосферном давлении.

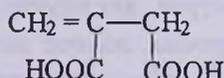
Исследование особенностей структуры ближнего порядка около атомов Fe малеината железа проводили методом EXAFS-спектроскопии на лабораторном "EXAFS-спектрометре", созданном на базе дифрактометра "ДРОН-3" [13]. Источником рентгеновского излучения служила трубка 1,2БСВ-22-Аг. Излучение разлагалось в спектр с помощью кварцевого кристалла-монокроматора (1 3 4 0). Энергетическое разрешение в области К-края поглощения Fe составило 3 эВ. В качестве стандартов использованы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ацетилацетонат железа, (Fe(аас)<sub>3</sub>). Точность метода в определении межатомных расстояний составляет ~ 0,002 нм.

## Результаты и их обсуждение

В качестве непредельных лигандов для получения  $\mu$ -оксокарбоксилатов использовали малеиновую (1), итаконовую (2) и ацетилендикарбоновую (3) кислоты:



1



2



3

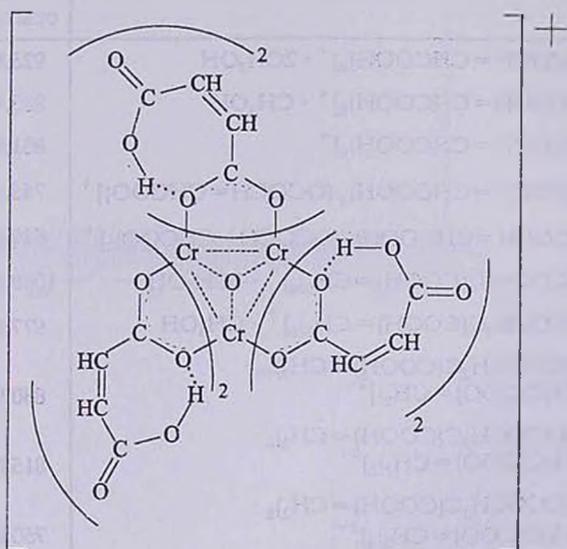
Исследуемые непредельные оксокластеры получены по общему методу синтеза солей непредельных карбоновых кислот [14] — взаимодействием гидрооксидов переходных металлов с соответствующими кислотами. Данные элементного анализа синтезированных мономеров представлены в табл.1.

Данные элементного анализа и ИК спектров непредельных оксокарбоксилатов

Оксокар- боксилат	Найдено/Вычисл. %			Характеристические частоты ИК спектров, $см^{-1}$				
	С	Н	М	$\nu_{>C=C<}$	$\nu_{=CH-C}$	$\nu_{as}^{COO}$	$\nu_{s}^{COO}$	$\nu_{M-O}$
FeAcr	31,7/	3,67/	24,6/	1635	1065	1575,	1435,	525
	31,98	3,05	24,06			1515	1370	
CrAcr	32,0/	3,91/	24,6/	1635	1065	1575,	1440,	540
	32,29	3,73	23,32			1525	1370	
VAcr	32,1/	3,43/	21,5/	1635	1065	1590,	1444,	
	32,43	3,75	22,97			1527	1375	
Fe(HMal)	29,7/	3,17/	17,9/	1638	1065	1592	1444,	520
	30,49	2,65	17,74				1366	
Cr(HMal)	31,1/	2,8/	15,7/	1635	1060	1590	1399	530
	29,19	3,16	15,8					
Cr(Itac)	28,5/	2,9/	18,7/	1637	1060	1599	1398	520
	29,19	3,16	15,8					
Fe(Adc)	25,14/	3,6/	27,7/			1597	1387	533
	24,40	1,19	28,36					
Cr(Adc)	30,7/	2,5/	17,1/			1626	1402,	530
	31,29	1,42	16,93				1320	

Валентное состояние переходного металла и координация. Как известно, карбоксильная группа может быть моно- и бидентатной, что определяет многообразие структурных функций соединений 1, 2, и 3 как лигандов. С целью выяснения типа координации чаще всего используют данные ИК спектроскопии. Так, в спектрах исследуемых дикарбоксилатов Fe(III) и Cr(III) имеется широкая полоса поглощения в области 1580-1590 и 1366-1400  $см^{-1}$ , обусловленная асимметричными ( $\nu_{as}^{COO}$ ) и симметричными ( $\nu_s^{COO}$ ) колебаниями мостикового карбоксилатного иона [15] (табл.1). Частоты валентных связей  $>C=C<$  существенно не изменяются в зависимости от природы лиганда и металла. Следует отметить, что в ИК спектрах ацетилендикарбоксилатов, вероятно, вследствие высокой симметричности валентные колебания кратной связи не

обнаруживаются. Все синтезированные соединения являются кристаллогидратами ( $\nu_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O}) = 2990\div 3570$ ), что также подтверждается данными элементного анализа (табл.1). Валентные состояния исходных ионов, по данным магнитных измерений, не претерпели изменений в ходе синтеза. Величины  $\mu_{\text{eff}}$  указывают на октаэдрическую конфигурацию лигандного окружения. Как и в случае оксоакрилатов металлов, эффективные магнитные моменты комплексов ниже чисто спиновых значений, что указывает на сильные антиферромагнитные взаимодействия в указанных системах (табл.2). Данные элементного анализа, ИК спектроскопии, магнитных измерений позволяют предположить для синтезированных комплексов аналогичную акрилатам Fe(III), Cr(III) и V(III) структуру трехъядерного оксокластера. Принимая во внимание известные  $\mu_3$ -оксокомплексы, структура которых подтверждена данными рентгеноструктурных исследований, строение рассматриваемых соединений можно представить на примере катиона малеината Cr(III):



**Масс-спектрометрические исследования.** Как ранее было предложено в случае оксоакрилатов металлов, для подтверждения кластерного строения исследуемых соединений в отсутствие рентгеноструктурных данных может служить масс-спектрометрический анализ на время-пролетном масс-спектрометре.

Таблица 2

**Магнитные свойства непереходных оксокарбоксилатов  
переходных металлов**

Оксокар- боксилат	$\mu_{\text{эф}}$ , М.В		$\mu_{\text{в}}$ , М.В	Валентное состояние М	Конфигу- рация	Антиферро- магнитный обмен
	292К	77К				
FeAcг	3,36	2,31	5,92	Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	обмен
CrAcг	3,48	2,84	3,87	Cr <sup>3+</sup>	3d <sup>3</sup>	обмен
VAcг	2,87	2,60	2,83	V <sup>3+</sup>	3d <sup>2</sup>	обмен
Fe(HMal)	2,53	2,42	5,92	Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	обмен
Fe (Itac)	2,47	2,03	5,92	Fe <sup>3+</sup>	3d <sup>5</sup>	обмен

Таблица 3

**Данные масс-спектрометрического анализа для малеината  
и итаконата Cr(III), U=110 В**

Катионы	M/Z, опыт/расчет	Интенсив- ность, %
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH=CHCOOH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> · 2CH <sub>3</sub> OH	925,91/926	6,24
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH=CHCOOH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> · CH <sub>3</sub> OH	893,93/894	8,78
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH=CHCOOH) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	861,89/862	31,03
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH=CHCOOH) <sub>4</sub> (OCOCH=CHCOO)] <sup>+</sup>	745,93/746	3,31
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH=CHCOOH) <sub>2</sub> (OCOCH=CHCOO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	629,82/630	0,50
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> · 2CH <sub>3</sub> OH	1009,97/1010	4,87
[Cr <sub>3</sub> O(OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> · CH <sub>3</sub> OH	977,95/978	5,65
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	880,90/881	2,55
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	815,85/816	8,90
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	750,85/751	11,57
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>2+</sup>	685,83/686	9,98
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>3+</sup>	729,48/729,33	1,14
[(Cr <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> (OCOCH <sub>2</sub> C(COOH)=CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> · (OCOCH <sub>2</sub> C(COO)=CH <sub>2</sub> )] <sup>3+</sup>	642,47/642,67	1,32

Так, в масс-спектрах малеината Cr(III) при  $U=110$  В (рис.1а), ярко выражены пики ( $M/Z=762, 894, 926$ ), совпадающие по массе с расчетной величиной для кластерного катиона  $[Cr_3O(OSOCH=CHCOOH)_6]^+$ , соответственно свободного, либо сольватированного одной или двумя молекулами метанола, соответственно (табл.3). Кроме того, повышение напряженности электрического поля делает возможной фрагментацию ионов путем их диссоциации при столкновении. Так, уже при  $U=110$ В имеют место пики ( $M/Z \approx 740, 630$ ), относящиеся к однозарядным ионам, содержащим пять и четыре малеинатных лиганда, соответственно (рис.1б, табл.3), причем их доля значительно возрастает с увеличением напряженности электрического поля до 120 и 140 В.

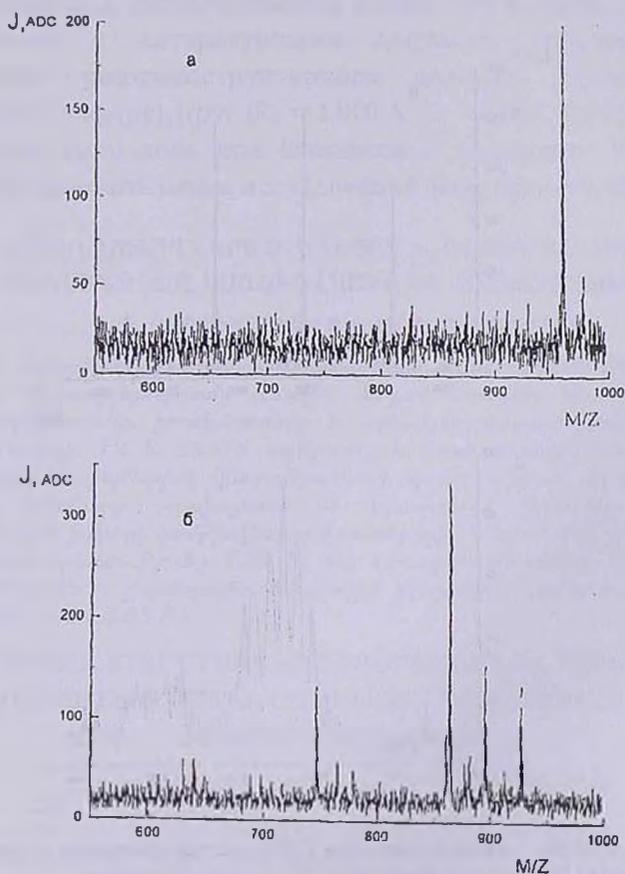


Рис.1. Масс-спектры однозарядных катионов малеината Cr(III), экстрагированных из метанольного раствора при  $U=50$  В ( а) и  $U=110$  В ( б).

Следует отметить, что тенденция к образованию координационных полимеров, обусловленная широкими лигандными возможностями непредельных дикарбоновых кислот, вероятно, имеет место и в случае Cr(III) и Fe(III) непредельных дикарбоксилатов. Подтверждением этому служит тот факт, что кластерные катионы были зафиксированы лишь при относительно высокой напряженности электрического поля. Кроме того, в масс-спектре итаконата Cr(III) (табл.3) наряду с пиками, отвечающими однозарядным ионам  $[Cr_3O(OCOC(CH=O)_2)_6]^+$ , имеют место двух- (рис.2а) и даже трехзарядные (рис.2б) кластерные катионы, в которых "ядра"  $Cr_3O^{7-}$  связаны между собой посредством мостиков, образуемых тетрадентатными итаконатными лигандами. Завершение лигандного окружения "ядер" осуществляется за счет остатков итаконной кислоты, в которых только одна карбоксильная группа принимает участие в координации.

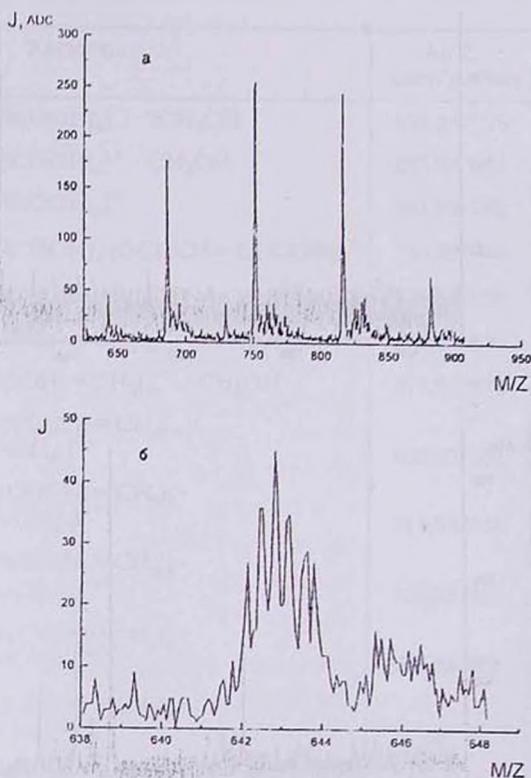


Рис.2. Масс-спектры катионов итаконата Cr(III), экстрагированных из метанольного раствора, U=110 В: участки с двухзарядными (а) и трехзарядными катионами (б).

В масс-спектре малеината Fe(III) ( $U=260$  В) основной пик соответствует уже частично продиссоциированному катиону  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOO})_3]^+$ , что также подтверждает наличие достаточно прочных координационных связей в данном соединении.

В пользу кластерного строения неопредельных дикарбоксилатов Cr(III) и Fe(III) свидетельствуют и данные EXAFS-спектров. Выделяя осциллирующую часть EXAFS и применяя к ней преобразование Фурье, можно получить модуль трансформаты Фурье, которая с точностью до фазовых поправок представляет собой функцию радиального распределения атомов окружения около поглощающего атома. Так, для малеината Fe(III) длина связи Fe-Fe имеет значение  $3,29 \text{ \AA}$ , а расстояния до атома мостикового кислорода ( $R_1$ ) и до атомов O лигандного окружения ( $R_2$ ), соответственно, равны  $1,94$  и  $2,03 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с литературными данными, полученными на основании рентгеноструктурного анализа, например, для  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OOCMe})_6(\text{py})_3](\text{py})$  ( $R_1 = 1,909 \text{ \AA}$ ,  $R_2 = 2,064, 2,078 \text{ \AA}$ ) [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-32353).

**ԱՆՑՈՒՍԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ԶՀԱԳԵՑԱԾ  $\mu_3$ -ՕՔՍՈՎԿԱՐՔՕՔՍԻԼԱՏՆԵՐԻ  
ՆՐԱՆՅ ՄԻՆԹԵԶԸ, ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԸ ԵՎ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ**

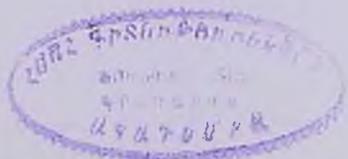
**Գ. Ի. ԶԱՐԴԻՄԱԼԻԵՎԱ և Ա. Դ. ՊՈՄՈԳԱՅԼՈ**

Թարմ ստացված մետաղների հիդրօքսիդների և չհազեցած դիկարբոնիլային թթուների փոխադրեցությամբ առաջին անգամ ստացվել են Fe(III), Cr(III)  $\mu_3$ -օքսոմալինատներ, իտակոնատներ և ացետիլենդիկարբօքսիլատներ: Էլեմենտային անալիզի, ԻԿ և EXAFS սպեկտրիկ և մագնիսոքիմիական մեթոդներով հետազոտվել են սինթեզված միացությունների բաղադրությունն ու կառուցվածքը: Մետաղի ատոմները առաջացնում են կենտրոնում թթվածնի ատոմով և կարբօքսիլային խմբերի կամրջակներով կլաստերային հենք: Fe(III) մալեինիտի մեջ Fe-Fe կապի երկարությունը  $3,29 \text{ \AA}$ , իսկ հեռավորությունները մինչև կամրջակային թթվածին և լիզանդային միջավայրի թթվածինը համապատասխանաբար կազմում են  $1,94$  և  $2,03 \text{ \AA}$ :

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF TRINUCLEAR  
 $\mu_3$ -TRANSITION METAL COMPLEXES WITH UNSATURATED  
CARBOXYLATE LIGANDS**

**G. I. DZHARDIMALIEVA and A. D. POMOGAILO**

Trinuclear oxo-bridged transition metal cluster complexes with maleic, itaconic and acetylenedicarboxylic ligands,  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCOCH}=\text{CHCOOH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCO}(\text{COOH})=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCOC}=\text{CCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ ,  $[\text{M}_3\text{O}(\text{OCOC}$



$[\text{M}(\text{CCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Cr}(\text{III})$ ) have been synthesized. The complexes obtained have been characterized by elemental analysis, IR- and EXAFS spectroscopy, magnetochemistry and time-of-flight mass-spectrometry with the extraction of dissolved ions. They have a cluster structure in which the metal atoms form an equilateral triangle with the oxygen atom at the center. It was established that the acid residues are bound to metal atoms via the bridge-like or bidentate carboxyl groups, and that the double bonds do not take part in the coordination. The values of effective magnetic moments of complexes are lower than the spin values. This attests to antiferromagnetic type exchange interactions occurring between the paramagnetic centers of the oxocomplexes studied.

Isolating the oscillating part of EXAFS and processing it by the Fourier transformation, one can obtain the modulus of Fourier transform, which represents a function of radial distribution of atoms in the surrounding of the absorbing atom. Thus, for Fe(III) maleate Fe-Fe distance is equal to 3,29 Å and Fe-O<sub>bridge</sub> and Fe-O<sub>ligand</sub> distances are equal to 1,94 and 2,03 Å, respectively.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cannon R.D., White R.P. // Prog. Inorg. Chem., 1988, v.36, p.195.
- [2] Chandler C.D., Roger C., Hampden-Smith M.J. // Chem. Rev., 1993, v.93, p.1205.
- [3] Lippard S.J. // Angew. Chem. Int. Ed., 1988, v.27, № 3, p.344.
- [4] Oh S.M., Wilson S.R., Hendrickson D.N., Woehler S.E. // J. Amer. Chem. Soc., 1987, v.109, p.1073.
- [5] Figgis B.N., Robertson G.B. // Nature, 1965, v.205, p.649.
- [6] Long G.J., Robinson W.T., Tappmeyer W.P., Bridges D.L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1973, p.573.
- [7] Chang S.C., Jeffrey G.B. // Acta Crystallogr. , 1970, v.26B, p.673.
- [8] Джардималиева Г.И., Тоноян А.О., Помогайло А.Д., Давтян С.П. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1987, № 8, с.1744.
- [9] Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д., Давтян С.П., Пономарев В.И. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1988, № 7, с.1531.
- [10] Шульга Ю.М., Рошупкина О.С., Джардималиева Г.И., Чернушевич И.В., Додонов А.Ф., Балдохин Ю.В., Колотыркин П.Я., Розенберг А.С., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1993, №10, с.1739.
- [11] Шульга Ю.М., Чернушевич И.В., Джардималиева Г.И., Рошупкина О.С., Додонов А.Ф., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1994, №6, с.1047.
- [12] Джардималиева Г.И., Ивлева И.Н., Шульга Ю.М., Фролов Е.Н., Помогайло А.Д. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1998, №6, с.1145.
- [13] Шуваев А.Т., Хальмер Б.Ю., Любезнова Т.А. // Приборы и техника эксперимента, 1988, с.234.
- [14] Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D. // Macromol. Symp., 1998, v.131, p.19.
- [15] Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., Мир, 1991, 258 с.
- [16] Тео В.-К., Lee P.A. // J. Am. Chem. Soc., 1979, v.101, p.7215.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

---

---

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.64:547(313.2+292)

ЧЕРЕДУЮЩИЕСЯ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ОЛЕФИНОВ  
И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Г. П. БЕЛОВ

Институт проблем химической физики, РАН, Черноголовка,  
Московская обл., Россия

Поступило 10 III 1999

Обсуждается состояние научных исследований и патентных данных к середине 1998 г. в области синтеза функциональных полимеров, получаемых методом каталитической чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода. Рассмотрены особенности синтеза бинарных (этилен-СО и пропилен -СО) сополимеров, влияние различных условий на скорость сополимеризации.

Библ. ссылок 66.

Среди различных научных интересов Н.С.Ениколопова в последние годы его жизни проблема создания новых полимерных и композитных материалов была одной из главных. Его внимание особенно привлекал поиск путей вовлечения в реакцию сополимеризации олефинов и виниловых мономеров различных неорганических мономеров. В книге Н.С.Ениколопова и П.Е.Матковского " Неорганические газообразные окислы как сомомеры" обсуждаются реакции сополимеризации СО с различными мономерами: этиленом, виниловыми мономерами, формальдегидом, с малыми гетероциклами. Как правило, рассмотренные реакции приводили к образованию только статистических сополимеров с низким выходом.

Современный этап развития химии высокомолекулярных соединений характеризуется поиском путей удешевления и экономии основных полимерных материалов и созданием полимеров с новым спектром функционального применения.

Одним из перспективных направлений в этой области является вовлечение в процесс синтеза полимеров, особенно полиолефинов, монооксида углерода. Как известно, производство полиолефинов является самым многотоннажным в мире. В связи с этим модификация свойств полиолефинов путем сополимеризации олефинов с таким полярным мономером, как монооксид углерода, может еще более расширить возможности применения указанных полимеров. Монооксид углерода как мономер представляет интерес по следующим причинам.

Это наиболее доступный мономер, сырьевая база для его получения практически неограничена.

Включение монооксида углерода в структуру полиолефина позволяет получать полимеры с температурой плавления от 136 (для полиэтилена) до 260°C (для альтернатного сополимера этилена и монооксида углерода), а также значительно повысить адгезионные свойства полиолефинов.

Присутствие в полиолефиновой цепи карбонильной группы повышает способность полимера к фото- и биодеструкции (по крайней мере в случае статистических сополимеров), а также неограниченно расширяет возможности модификации полиолефинов путем проведения реакций в полимерных цепях и получения полимеров с новым комплексом свойств.

Использование СО как сомономера позволяет экономить олефины (до 50% этилена).

Синтез сополимеров олефинов и монооксида углерода в принципе может быть осуществлен путем свободнорадикальной, радиационной и каталитической сополимеризации (см. книгу Н.С.Ениколопова и П.Е.Матковского).

Возможность свободнорадикальной сополимеризации этилена и монооксида углерода (при давлении 200-250 МПа и температуре 290-310°C) впервые была показана в 1939 г. Динцесом в Институте высоких давлений (Ленинград) [1]. Основными особенностями этого метода являются необходимость применения высоких давлений и температуры и образование статисти-

ческого сополимера, содержащего небольшое количество монооксида углерода в полимерной цепи (до 10-20 мол.%).

Метод радиационной сополимеризации не требует применения высокой температуры. Первым наиболее полным сообщением по радиационной сополимеризации этилена и монооксида углерода является статья Colombo с сотр. [2]. В обзорах Sen [3,4] приведен достаточно полный анализ исследований сополимеризации монооксида углерода с олефинами и другими мономерами.

В настоящем обзоре рассматривается современное состояние проблемы каталитической чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода.

Образование чередующихся сополимеров этилена и монооксида углерода под действием  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  впервые было показано Reppe в 1951 г. [5]. Только через 16 лет после открытия Reppe вновь возник интерес к получению чередующихся сополимеров этилена и СО. Gouch [6], применив фосфиновый комплекс палладия при давлениях до 200 МПа и температурах выше  $100^\circ\text{C}$ , получил сополимеры с молекулярной массой (ММ) до 10000. Позднее Fenton в качестве катализатора использовал  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  [7]. Синтезируемые сополимеры имели температуру плавления около  $250^\circ\text{C}$ , но в ряде случаев были получены полимеры, плавящиеся и при более высоких температурах. В качестве растворителя применялись как неполярные (гептан, толуол), так и полярные (тетрагидрофуран, хлороформ, вода, галогидкусусная кислота и т.п.). Nozaki [8], используя в качестве катализатора  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , установил, что эффективность последнего падает в следующем ряду растворителей:  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CN} > \text{CH}_3\text{CN} > (\text{CH}_3)_2\text{NOCH} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N} > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{HC}(\text{OCH}_3)_3 > \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{14}$

При применении другого фосфинового производного палладия  $(\text{PR}_3)_2\text{PdXY}$  было установлено, что активность катализатора уменьшается в ряду фосфинов [9]  $\text{P}(\text{Aryl})_3 > \text{P}(\text{Aryl})_2\text{R} > \text{P}(\text{Aryl})\text{R}_2$ . Соответствующие соединения никеля, платины, родия и кобальта не ведут реакцию сополимеризации этилена и СО. Фосфиновые соединения рутения проявляют невысокую каталитическую активность.

Применение гидридной формы цианида палладия [10] позволило получить при сравнительно умеренных температурах

и давлениях чередующиеся сополимеры монооксида углерода с этиленом и пропиленом с более высоким выходом по сравнению со всеми предыдущими исследованиями. При этом образующиеся сополимеры этилена и СО имели высокую ММ ( $[\eta]$  до 5,5 дЛ/г в *m*-крезоле) и температуру плавления до 260°C. На выход и характеристическую вязкость  $[\eta]$  сополимеров заметное влияние оказывала природа реакционной среды. Выход сополимера (Р) и характеристическая вязкость  $[\eta]$  уменьшаются соответственно в ряду растворителей Р: этилацетат > метилэтилкетон (МЭК) > без растворителя > уксусная кислота > циклогексан > диметоксиэтан > гексан > хлороформ > *m*-крезол > ацетонитрил > этанол > циклогексен > вода;  $[\eta]$ : циклогексан > этилацетат > хлороформ > без растворителя > гексан > циклогексен > МЭК > уксусная кислота > ацетонитрил > этанол > диметокисэтан.

Shryne и Holler [11] установили, что  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  в сочетании с пара-толуолсульфокислотой или  $\text{CF}_3\text{COOH}$  в среде гексафторизопропанола или *m*-крезола достаточно активно ведет сополимеризацию этилена и СО. Однако при содержании воды в растворителе более 100 м.д. реакция сополимеризации прекращается. Применение  $\text{Pd}(\text{CN})_2$  в среде галоидсодержащих уксусной или пропионовой кислот позволяет получать низкомолекулярные сополимеры (степень полимеризации до 10), содержащие в качестве концевых групп галоид и  $-\text{COOH}$  [12].

За период 1984-1998 г.г. в научной литературе имеется около сорока публикаций, посвященных синтезу и свойствам чередующихся сополимеров олефинов и монооксида углерода, число же патентов на эту тему существенно выше.

Ниже рассмотрены особенности бинарной чередующейся сополимеризации олефинов и монооксида углерода под действием высокоэффективных каталитических систем.

## Бинарная сополимеризация этилена и СО

Опубликованные в патентной литературе катализаторы чередующейся сополимеризации этилена и СО требуют высокой температуры (100-200°C). Первое сообщение о возможности сополимеризации этих мономеров при комнатной температуре было опубликовано в 1982 г. [13]. Реакция проводилась в при-

сутствии комплекса  $\text{Pd}[(\text{CH}_3\text{CN})(\text{PPh}_3)_3](\text{BF}_4)_2$  в среде  $\text{CHCl}_3$  при давлении эквимольной смеси мономеров 5 МПа. Средняя скорость сополимеризации не превышала 10 г/г Pd·ч.

Новым этапом для всех последующих поисков эффективных катализаторов чередующейся сополимеризации олефинов (и других виниловых мономеров) с монооксидом углерода послужило применение Drent [14] бидентатных фосфорорганических лигандов вместо обычно употребляемых монодентатных лигандов, а также кислот с  $\text{pK}_a \leq 2$ . Было показано, что  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в сочетании с фосфорсодержащими бидентатными лигандами и кислотой, с  $\text{pK}_a \leq 2$  ведет в среде метанола активную сополимеризацию этилена и СО с образованием высокомолекулярного чередующегося сополимера ( $M_n$  до  $3,0 \times 10^4$ ). Выход сополимера достигал 6000 г/г Pd·ч. Позднее [15-17] было сообщено, что чередующиеся сополимеры СО и пропилена или бутена-1, а также тройные сополимеры, содержащие СО, этилен и высший  $\alpha$ -олефин могут быть получены в аналогичных условиях. Включение высшего  $\alpha$ -олефина в состав сополимера приводит к снижению его температуры плавления.

Использование монодентатного фосфорорганического лиганда (например,  $\text{PPh}_3$ ) в сочетании с *n*-толуолсульфокислотой в среде ледяной уксусной кислоты позволяет получать чередующийся сополимер этилена и СО со скоростью до 1000 г/г Pd·ч [18-20]. Однако, применение в этом случае бидентатных лигандов повышает скорость сополимеризации еще в несколько раз.

Наиболее активной каталитической системой является  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CF}_3\text{COOH-1,3-бис(ди-2-метоксибензилфосфино)пропан (I)}$  [14,16]. В этом случае скорость сополимеризации может достигать 33000 г/г Pd·ч. (при общем давлении 9 МПа). Осуществление реакции сополимеризации при более низком давлении [21] и температуре [22] приводит к снижению скорости сополимеризации и выхода сополимера. Детальное изучение влияния этих параметров на кинетику сополимеризации этилена с СО и ММ образующихся сополимеров выполнено в работах [23-26] при использовании каталитических систем  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\text{-CF}_3\text{COOH}$  (и  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), где  $n=3$  и 4.

Как правило, процесс сополимеризации этилена и СО под действием  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и различных Pd-комплексов проводится в достаточно полярной среде. Предпочтительно применять метанол, либо такие растворители, как ацетон, ТГФ, МЭК, нитрометан, этиленгликоль или диэтиленгликоль, диглим и триглим [16,26,27]. При этом для создания более высокой каталитической активности в этих растворителях необходимо присутствие по крайней мере следовых количеств, а то и нескольких процентов метанола или воды [27-30]. В отсутствие последних наблюдается большой индукционный период и низкая скорость сополимеризации [27]. В работе Vavasori и Toniolo [31] впервые выполнено детальное исследование промотирующего влияния микроколичеств воды на выход сополимера в присутствии каталитической системы  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ -1,3-бис(дифенилфосфино)пропан (II). Реакцию сополимеризации можно проводить не только в жидкой, но и в газовой фазе. В случае нанесения  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в сочетании с дифосфином и  $\text{HBF}_4$  на порошок чередующегося сополимера этилена и СО и проведения сополимеризации этилена и СО в газовой фазе скорость реакции практически сравнима со скоростью процесса в среде метанола [3-35]. При этом присутствие в реакционной зоне следов метанола обязательно. Сообщается также о возможности применения в качестве носителя катализатора других органических полимеров [35] или оксида кремния [36].

Сополимеризация в присутствии различных индивидуальных комплексов палладия [27,29,32,37-39] характеризуется несколько меньшей скоростью реакции, а замена ацетата палладия на ацетат никеля, кобальта, меди или серебра снижает скорость сополимеризации в десятки раз [14, 40]. Недавно было показано, что в случае дифосфинового комплекса палладия реакция сополимеризации этилена и СО может быть осуществлена в среде толуола со скоростью до 2900 г/г Pd·ч при использовании вместо кислоты трет-бутилалюмоксана [41-44].

Вместо обычно применяемых кислот ( $\text{CF}_3\text{COOH}$  или  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) можно с такой же эффективностью использовать их медные соли или сульфаты или перхлораты никеля, меди, железа, циркония или ванадия [17,45,46]. Было показано, что скорость сополимеризации этилена и СО уменьшается в

ряду [33,45]  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} > \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \approx \text{HBF}_4 > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{COOH} > \text{HCl}$ . Сообщается также об активирующем действии перхлорной [25] и фосфорной [47] кислот. Использование других кислот, таких, как винная, аскорбиновая, лимонная или щавелевая, приводит к заметному снижению каталитической активности катализатора [21,25,47].

Зависимость скорости сополимеризации этилена и СО возрастает в ряду дифосфинов [30,37,38,45,47,48] 1,3-бис(дифенилфосфино)метан < 1,3-бис(дифенилфосфино)гексан < 1,4-бис(метилбутилдифенилфосфино)бутан < 1,4-бис(дибутилфенилфосфино)бутан < 1,3-бис(дифенилфосфино)этан < 1,3-бис(дибутилдифенилфосфино)бутан < 1,3-бис(дифенилфосфино)пентан < 1,3-бис(ди-н-бутилдифосфино)пропан < 1,3-бис(дифенилфосфино)бутан < (II) < (I).

Скорость сополимеризации обычно уменьшается во времени, а ММ растет [15,27]. Катализатор сохраняет длительно свою активность во времени, и сополимеризация может быть продолжена на фильтрате после отделения сополимера [49,50].

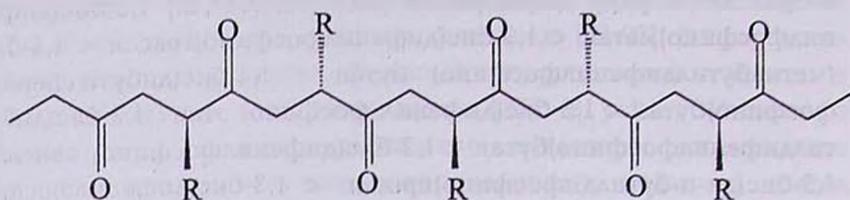
Отмечается, что добавление в каталитическую систему некоторых окислителей (например, хинонов) приводит к повышению выхода сополимера [31,45,51]. Однако, как было показано в работе [25], на начальную скорость и выход сополимера оказывает влияние молярное отношение бензохинон: $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и присутствие в реакционной зоне микроколичеств воды [31].

В последние годы появились сообщения итальянских исследователей о возможности использования в качестве лигандов также и азотсодержащих соединений [54-58]. Вместо обычно применяемых кислот ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  и т.п.) практически с такой же эффективностью могут быть использованы арил- и фторсодержащие арилбораны или их соли Na и Li [59].

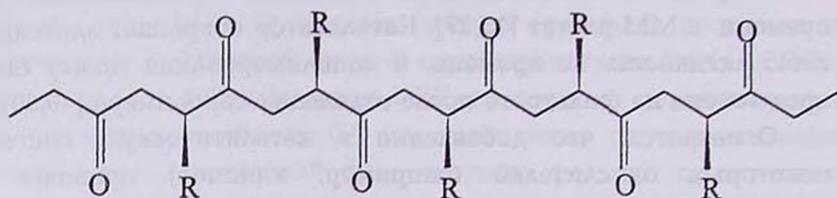
## Бинарная сополимеризация пропилена и высших $\alpha$ -олефинов с СО

О возможности сополимеризации пропилена и СО под действием палладиевого катализатора  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ , без указания свойств полученного сополимера сообщалось в работе [7].

Поэтому, по-видимому, первым сообщением о синтезе чередующегося сополимера пропилена и СО следует считать патент [15]. Активность пропилена была примерно на порядок ниже, чем в реакции СО и этилена. Вовлечение в реакцию сополимеризации с СО пропилена и других высших  $\alpha$ -олефинов открывает большие перспективы для синтеза чередующихся сополимеров, которые могут иметь изотактическое

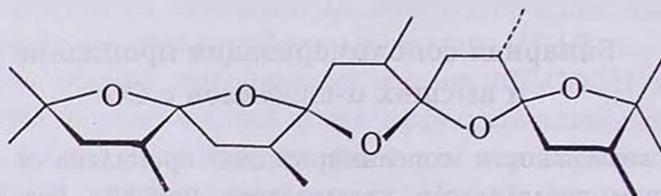


или синдиотактическое строение



В реакцию сополимеризации с СО могут быть вовлечены олефины с внутренней двойной связью. Так, в работе [60] показано, что активность дис-бутена-2 на  $\sim 1$  порядок ниже, чем у бутена-1. При этом образуется олигомер, тогда как в случае сополимеризации СО и бутена-1 получается сополимер с  $M = 4,0 \times 10^4$ . Предполагается, что в процессе сополимеризации дис-бутен-2 изомеризуется в бутен-1. Отмечается также, что транс-бутен-2 неактивен в сополимеризации с СО.

Необычным при сополимеризации  $\alpha$ -олефинов и СО является образование сополимеров, имеющих спирокетальную структуру [61-63].



Это происходит чаще всего при проведении реакции при низкой температуре (в случае пропилена), но при сополимеризации высших  $\alpha$ -олефинов (например, гептена-1) и CO присутствие спирокетальной наряду с обычной 1,4-кетонной структурой наблюдается даже при проведении реакции сополимеризации при 50°C [60].

Чередующаяся сополимеризация  $\alpha$ -олефинов и CO, катализируемая с помощью хиральных комплексов палладия, является перспективным методом получения оптически активных сополимеров, в основном, по двум причинам: 1) хиральность основной цепи может быть обеспечена путем использования прохиральных мономеров; 2) наличие в цепи кетонных групп облегчает проведение дальнейшей функционализации таких полимеров.

Примеры успешной асимметричной чередующейся сополимеризации пропилена и CO и образование сополимеров с высокой степенью стереорегулярности под действием палладиевых комплексов с хиральными дис-бидентатными лигандами сообщены в работах [60,64,65]. В работе [66] показано, что применение палладиевого комплекса с несимметричным фосфин-фосфитным лигандом позволяет получить изотактический сополимер пропилена и CO с высоким коэффициентом оптического вращения  $[\Phi]_D = +40^\circ$ .

Работа поддержана грантом РФФИ №98-03-33421а.

## ՀԵՐԹԱՓՈԽՎՈՂ ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՍՈՆՈՔՍԻՂԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

### Գ. Պ. ԲԵԼՈՎ

*Քննարկվում է օլեֆինների և ածխածնի մոնօքսիդի կատալիտիկ Հերթափոխվող Համապոլիմերմամբ ստացվող ֆունկցիոնալ պոլիմերների սինթեզի բնագավառի գիտական Հետազոտությունների պատենտային տվյալների վիճակը առ 1998 թվականի կեսը:*

*Քննարկվում են բինար Համապոլիմերների (էթիլեն-CO և պրոպիլեն -CO) սինթեզի առանձնահատկությունները և տարբեր գործոնների ազդեցությունը Համապոլիմերման պրոցեսի արագության վրա:*

## ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF OLEFINS AND CARBON MONOXIDE

G. P. BELOV

This review, based on the data (publications in the journals and patents) available by the middle of 1998, considers the present state of research in the catalytic alternating copolymerization. The state – of – the – art in the field of synthesis of functional polymers prepared by the method of catalytic alternating copolymerization of olefins and carbon monoxide is reviewed. The features of the synthesis of binary (ethylene – carbon monoxide, propylene – carbon monoxide) copolymers, the effect of various process conditions ( the nature of catalysts – PdL<sub>2</sub>, solvent –polar and nonpolar, molar ratio of the catalyst components – phosphine/PdL<sub>2</sub>, acid/PdL<sub>2</sub>, pressure of monomer mixture and others) on the copolymerization rate and some properties of the target copolymers are considered.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Динцес Д.И. // Бюлл.Всесоюзного хим.общества им.Д.И.Менделеева, 1939, №10, с.31.
- [2] Colombo P., Kukacka L.E., Fontana J., Chapman R.N., Steinberg M. //J.Polymer Sci. A-1, 1960, v.4, p.29.
- [3] Sen A. //Advances in Polymer Sci, 1986, v.73/74, p.125.
- [4] Sen A. // Chemtech, 1986, January, p.48.
- [5] Reppe W. Pat. 2577208 USA, 1951.
- [6] Gouch A. Pat.1081304 Brit. 1967.
- [7] Fenton D.M. Pat.3530109 USA, 1970.
- [8] Nozaki K. El Cerrito. Pat. 3689460 USA, 1972.
- [9] Nozaki K. El Cerrito. Eur. pat. 3694412, 1972.
- [10] Nozaki K. Pat. 3835123 USA, 1974.
- [11] Shryne T.M., Holler H.W. Pat. 3984388 USA, 1976.
- [12] Fenton D.M. Pat. 4076911 USA, 1978.
- [13] Sen A., Lal T.W. //J.Amer.Chem.Soc., 1982, v.104, p.3520.
- [14] Drent E. Eur. pat. 0121965, 1984.
- [15] Drent E. Eur. pat. 0181014, 1986.
- [16] Van Broekhoven J.A.M., Drent E., Klei E. Eur. pat. 0213671, 1987.
- [17] Van Broekhoven J.A.M., Drent E. Eur. pat. 0235865, 1987.
- [18] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. Пат. 1636417 Россия, 1987 // Б.И. 1991, №11, с.76.
- [19] Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР, сер. хим., 1990, №9, с.2181.
- [20] Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А., 1993, т.35, №10, с.1585.
- [21] Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L. Eur. pat. 0319083, 1988.
- [22] Masternbrock B., Petrus L. Eur. pat. 0442555, 1991.

- [23] *Голодков О.Н., Смирнов В.И., Махаев В.Д., Белов Г.П.* // Пласт.массы. 1996, №6, с.15.
- [24] *Голодков О.Н., Новикова Е.В., Смирнов В.И., Габутдинов М.С., Белов Г.П.* // Журн. прикл. химии, 1997. (в печати)
- [25] *Белов Г.П., Голодков О.Н., Новикова Е.В.* // Высокомолек. соед., 1998, т.40-А, №3, с.240.
- [26] *Van Broekhoven J.A.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0301664, 1988.
- [27] *Zhao A.X., Chien J.C.W.* // J.Polym. Sci., Polym. Chem., 1992, v.30, p.2735.
- [28] *Van Broekhoven.* Eur. pat. 0361584, 1989.
- [29] *Jiang Z., Dahlen G.M., Houseknecht K., Sen A.* // Macromolecules, 1992, v.25, p.2999.
- [30] *Van Dorn J.A., Drent E.* Eur. pat 0345847, 1989
- [31] *Vavasori A., Toniolo L.* // J.Molecular.Catal., 1996, v.110, №1, p.13.
- [32] *Doyle M.J., Van Ravenswwag-Cklassen J.Ch., Rosenbrand G.G., Wife R.L.* Europ.Pat. 0248483, 1987
- [33] *Drent E., Keijsper J.J.* Eur. pat. 050850, 1992.
- [34] *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0520584, 1992.
- [35] *Keijsper J.J.* Eur. pat. 0572087, 1993.
- [36] *Sommazzi A., Lugli G., Galderazzo F., Belli delle Amico D., Garbassi F.* Eur. pat. 0559288, 1993.
- [37] *Belov G.P., Golodkov O.N., Dzhabieva Z.M.* //Macromol.Symp., 1995, v.89, p.455.
- [38] *Benetollo F., Bertrani R., Bombieri G., Toniolo J.* //Inorganica Chem. Acta, 1995, v.233, p.5.
- [39] *Jiang Z., Sen A.* //J.Am.Chem.Soc., 1995, v.117, p.4455
- [40] *Sommazzi A., Lugli G., Garbassi F.* Eur. pat. 0560455, 1993.
- [41] *Brophy J.H., Cooley N.A., Green M.J.* Eur. pat. 0590942, 1993.
- [42] *Poole A.D.* Eur. pat. 0707025, 1995.
- [43] *Koide Y., Barron A.R.* // Macromolecules, 1996, v.29, p.1110.
- [44] *Koide Y., Bott S.G., Barron A.R.* // Organometallics, 1996, v.15, p.2213.
- [45] *Drent E., Van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J.* // J.Organomet. Chem., 1991, v.417, p.235.
- [46] *Drent E., Wife R.L.* Eur. pat. 0272728, 1987.
- [47] *Drent E., Van Leeuwen P.W., Wife R.L.* Eur. pat. 0263564, 1987.
- [48] *Van Broekhoven J.A.M., Stil H.A., Keijsper J.J.* Eur. pat. 0443687, 1991.
- [49] *Brown S.L., Lucy A.R.* Eur. pat. 0314309, 1988.
- [50] *Brown S.L.* Eur. pat. 0315318, 1988.
- [51] *Van Doorn J.A., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur. pat. 0300583, 1988.
- [52] *Van Doorn J.A., Wife R.L.* Eur. pat. 0296687, 1988.
- [53] *Van Doorn J.A., Meijboom N., Snel J.J.M., Wife R.L.* Eur.pat. 0300583, 1988.
- [54] *Milani D., Alessio E., Mestroni G., Sommazzi A., Garbassi P., Zangrando E., Bresciani-Pahor N., Randaccio L.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1994, p.1903.
- [55] *Milani B., Alessio E., Mestroni G., Zangrando E., Randaccio L., Consiglio G.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1996, p.1021.

- [56] *Milani B., Vicentini L., Sommazzi A., Garbassi F., Chiarparin E., Zangrando E., Mestroni G.* // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1996, p.3139.
- [57] *Baardman F., Blecker E.P.P., Broekhoven M.B.H., Crijnen van Beers M.B.H., Drent E., Dulles E.H.F., Jager W.W., Jubb., Van der Made A.W., Scheerman P., De With J.* Eur. pat. 0743336, 1996.
- [58] *Stewart N.J., Dossett S.J.* Eur. pat. 0759453, 1996.
- [59] *Baardman F., Jubb J., Scheerman P., Wijngaarden R.J.* Eur. pat. 0742242, 1996.
- [60] *Jiang Z., Sen A.* // *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, v.117, p.4455.
- [61] *Van Doorn J.A., Wong P.K., Sudmeijer O.* Eur. pat. 376364, 1989.
- [62] *Batistini A., Consiglio G.* // *Organometallics*, 1992, v.11, p.1766.
- [63] *Wong P.K., Van Doorn J.A. Drent E., Sudmeijer O., Still H.A.* // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, v.32, p.986.
- [64] *Jiang L., Adams S.E., Sen A.* // *Macromolecules*, 1994, v.27, p.2694.
- [65] *Bronco S., Consiglio G., Hutter R., Batistini A., Suter U.W.* // *Macromolecules*, 1994, v.27, p.4436.
- [66] *Nozaki K., Sato N., Takay H.* // *J.Am.Chem.Soc.*, 1995, v.117, p.9911.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СДВИГА С ДАВЛЕНИЕМ НА СВС-ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

А. М. СТОЛИН<sup>1</sup> и Л. С. СТЕЛЬМАХ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, Московской обл., Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,  
Московской обл., Россия

Поступило 10 III 1999

Обсуждается проблема влияния давления со сдвигом на СВС-процессы. На примере нового процесса СВС-измельчения изучены особенности формирования структуры материала в условиях деформации сдвига и приложения давления и закономерности протекания процесса. Установлено, что сдвиговые нагрузки существенным образом влияют на размер зерна, его форму и расположение.

Предложена математическая модель измельчения. Исходя из гипотезы плавления при сдвиге удалось описать ряд экспериментальных явлений: различные режимы измельчения, наличие оптимальных температурно-временных интервалов, немонотонную зависимость массы измельченного материала от давления.

Рис. 6, библиографические ссылки 12.

Н.С.Ениколопов и его сотрудники исследовали ряд химических процессов в условиях деформации сдвига (ДС) и высокого давления (ВД). Ценная экспериментальная информация [1-3] была получена ими на наковальнях Бриджмена, реализующих высокие давления до 50 кбар в сочетании со сдвиговым деформированием (соответствующие скорости деформаций составляли 1-5 с<sup>-1</sup>). Ранее наковальни Бриджмена использовались для изучения деформирования горных пород[4].

Идеи Н.С.Вниколопова при изучении полимеризации на наковальнях Бриджмена оказались весьма плодотворными и позволили решить ряд фундаментальных проблем, связанных с механизмом влияния ДС+ВД на химические процессы. Эти работы являются весьма актуальными и для технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. В общем поле деятельности в этом направлении наиболее важным представляется создание теоретических основ проблемы влияния давления с деформацией на СВС-процессы. Здесь можно представить разные направления:

1) изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенности формирования структуры в условиях ДС+ВД;

2) механохимическое регулирование скорости и температуры горения на СВС-составах;

3) исследования высокоскоростного сдвигового деформирования в СВС-материалах при ударно-волновом воздействии на реагирующую среду;

4) разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию со сдвигом в СВС-процессах.

В настоящей работе рассмотрен один из конкретных примеров проведения СВС-процесса в условиях давления со сдвигом, названный СВС-измельчением [6-7]. Обнадеживающие результаты по изучению не только этого процесса, но и его продуктов, показали перспективность развития указанных выше направлений исследований в этой новой области СВС.

### Сущность процесса СВС-измельчения

При получении порошков тугоплавких соединений, помимо проблемы синтеза, существует проблема измельчения. Измельчение осуществляется в шаровых мельницах и атриторах. При этом, ввиду высокой твердости материалов, измельчение требует больших усилий, порошок загрязняется металлом.

В работах [6-7] был предложен новый технологический метод получения порошков тугоплавких бескислородных соединений — СВС-измельчение. Идея метода состоит в измельчении посредством сдвигового деформирования горячего продукта СВС. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких материалов в одну

технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза.

Новый технологический процесс потребовал разработки специального экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Она представляет собой открытый с двух концов цилиндрический реактор, снабженный графитовой футеровкой (1), заключенной в стальной стакан (2) и рубашкой охлаждения (3). С одного конца в реактор вводится ротор (4), форму которого можно варьировать. С другого конца навстречу ротору при помощи поршня на пневмогидравлической подаче (5) подается исследуемая смесь, спрессованная в таблетку или в виде порошка (6). Для помещения ее внутрь реактора предусмотрено загрузочное окно (7). Через отверстие в стенке трубы вводится спираль иницирующего устройства (8). Между ротором и стенкой реактора предусмотрен зазор для выведения продукта наружу.

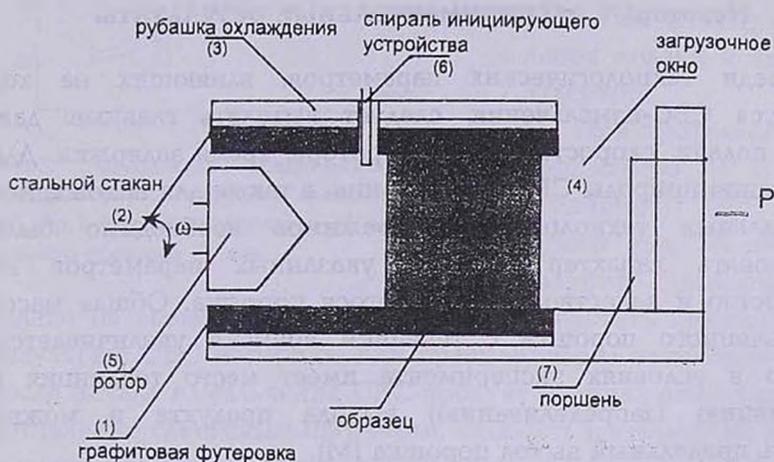


Рис. 1. Схема реактора.

В рамках данной экспериментальной установки СВС-измельчение проводилось при неких значениях параметров (давление подачи, частота оборотов ротора, время задержки, отсчитываемое от момента инициирования реакции до подачи давления на поршень), которые, задаваясь заранее, оставались неизменными в течение всего эксперимента. Диапазон изменения параметров: число оборотов ротора, определяющее

скорость его вращения, 225-1550 *об/мин*; давление подачи образца (давление на поршне) 1-8 *кг/см<sup>2</sup>*; время задержки измельчения 0-60 с. В ходе эксперимента регистрировалось количество измельченного продукта. Для определения кинетики измельчения определялся выход продукта в каждый момент времени в течение всего эксперимента. Исследовались зависимости количества измельченного продукта синтеза от давления подачи, частоты оборотов ротора, времени задержки.

В качестве исследуемого материала использовалась смесь титана и сажи, из которой вследствие СВС-процесса синтезируется карбид титана TiC. В ряде экспериментов к смеси порошков титана и сажи добавлялось небольшое количество порошков полиэтилена (3-10%) или аммиачной селитры (до 5%) с целью увеличения пористости материала после окончания синтеза. По окончании экспериментов полученный порошок подвергался исследованию на химический и фазовый состав, проводился гранулометрический анализ.

### Некоторые экспериментальные результаты

Среди технологических параметров, влияющих на ход процесса СВС-измельчения, следует выделить главные: давление подачи, скорость вращения ротора, время задержки. Для понимания природы СВС-измельчения, а также для нахождения оптимальных технологических режимов необходимо было исследовать характер влияния указанных параметров на количество и качество получающегося порошка. Общая масса измельченного порошка с течением времени увеличивается, однако в условиях эксперимента имеет место тенденция к насыщению (запределиванию) выхода продукта и можно указать предельный выход порошка (M).

На рис.2 представлена зависимость предельного выхода продукта от давления подачи. Представленная зависимость относится к экспериментам с таблетками диаметром 20 (1) и 25 мм (2). Время задержки в данных экспериментах  $\tau_s=0$ . Как следует из рисунка, зависимость имеет экстремальный характер. При низких давлениях подачи выход продукта мал. С увеличением давления выход растет, однако по достижении некоторой величины (около 6 *атм*) с дальнейшим ростом

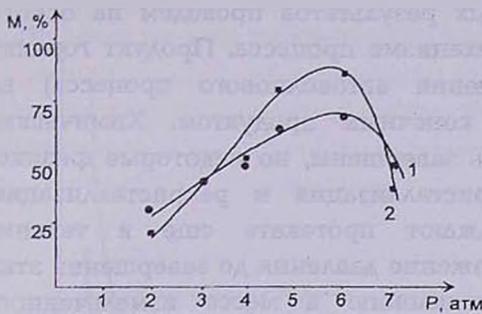


Рис.2. Зависимость предельного выхода продукта (М) от давления подачи Р. Кр.1 — диаметр образцов 25 мм, кр.2 — диаметр образцов 20 мм.

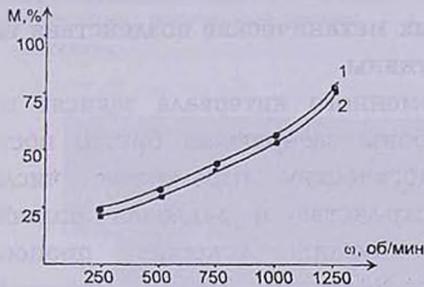


Рис.3. Зависимость предельного выхода продукта (М) от скорости вращения ротора ( $\omega$ ). Кр.1 — диаметр образцов 20 мм, кр.2 — диаметр образцов 25 мм.

давления подачи происходит резкое уменьшение выхода продукта.

Зависимость предельного выхода продукта от частоты вращения ротора представлена на рис.3, из которого видно, что в исследуемом диапазоне скоростей вращения ротора рост выхода продукта соответствует увеличению скорости вращения ротора. Подобная зависимость характерна для всех модификаций исходных смесей и характер ее не зависит от давления подачи и времени задержки.

При проведении экспериментов по СВС-измельчению был обнаружен ряд интересных явлений. Оказалось, что

далеко не всегда удается полностью измельчить полученный в результате СВС материал. Как правило, через некоторое время после начала измельчения СВС-продукт начинал оказывать сопротивление сдвиговым нагрузкам, скорость измельчения падала, а через некоторое время измельчить остаток в пределах возможностей установки не представлялось возможным. В то же время, подбирая специальным образом технологические параметры, удавалось измельчить полностью до того, как он успевал приобрести чрезмерную прочность. Соответствующие режимы были названы режимами полного и неполного измельчения. Реализация того или иного режима определяется исходным составом шихты и набором технологических параметров.

Обсуждение полученных результатов проведем на основе общих представлений о механизме процесса. Продукт горения (сразу же после завершения автоволнового процесса) не является, строго говоря, конечным продуктом. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация, спекание и др.) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. Приложение давления до завершения этих процессов приводит к появлению в массе измельченного продукта фрагментов несформированного материала. При увеличении времени завершается формирование материала во всем объеме, однако спекание и остывание уменьшает способность материала к пластическому деформированию. Таким образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны.

Границы оптимального временного интервала зависят не только от температуры и глубины завершения брутто пост-процессов, но и от технологических параметров: числа оборотов измельчительного устройства и давления подачи. Увеличение числа оборотов ротора ускоряет процесс измельчения и позволяет переработать больше продукта. (рис.2). Более сложная зависимость имеет место при увеличении давления подачи  $P$  (рис.3). Влияние  $P$  носит двойкий характер. С одной стороны,  $P$  определяет производительность при транспорте измельченного материала, и с этой точки зрения выгодно его большее значение. С другой стороны, давление подачи влияет на уплотнение материала, при этом интенсифицируется процесс спекания, что приводит к увеличению прочности структурного каркаса и уменьшению выхода продукта. Поэтому по величине  $P$  имеет место оптимум.

### Результаты анализа качества полученного продукта

Анализ качества получающегося порошка проводился путем сравнения химического состава продукта, его дисперсности и микроструктуры с таковыми, принятыми для стандартного порошка карбида титана. Результаты гранулометрического анализа продукта (распределение частиц по раз-

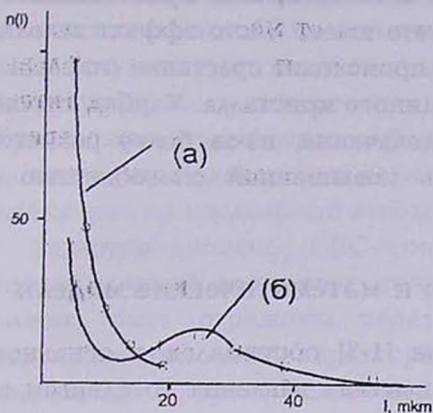


Рис.4. Результаты гранулометрического анализа TiC: а) продукт СВС-измельчения, б) порошок, полученный печным способом.

мерам) показали (рис.4), что порошок, полученный в результате горячего измельчения продуктов горения, содержит в себе больше мелкой фракции. Доля крупных частиц меньше, чем в порошке TiC, полученном печным способом. Кроме того, практически отсутствует бимодальность, характерная для порошков карбида титана, полученных традиционным СВС-методом [8].

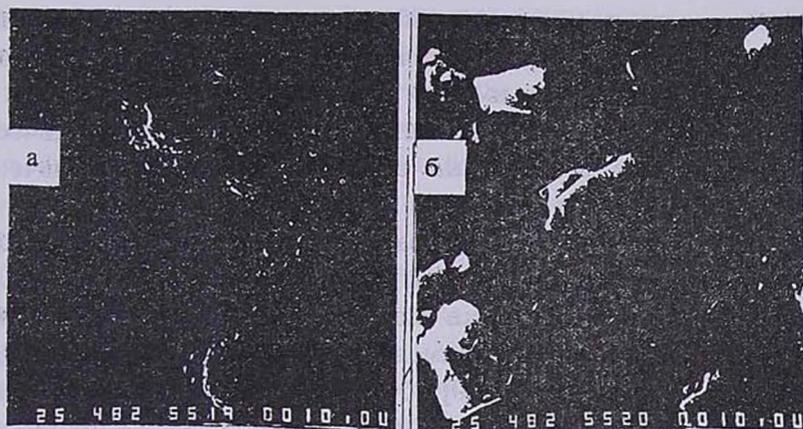


Рис.5. Результаты рентгеноструктурного анализа: а) продукт СВС-измельчения, б) СВС-порошок.

На рис.5 показана микроструктура карбидов титана, полученных методом СВС-измельчения (а) и традиционным [8] методом СВС (б). Видно, что морфологии зерен этих двух продуктов качественно различны. Для первого порошка (рис.5,а) характерной оказалась губчатая структура, а для второго порошка (рис.5,б) — оgranенная (оскольчатая) структура. Механические воздействия приводят к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры, а быстрое

остывание подавляет развитие пост-процессов кристаллизации и рекристаллизации. В результате имеет место эффект закалки начальной морфологии, т.е. не происходит срастание отдельных мелких зерен и образование единого кристалла. Карбид титана, полученный методом СВС-измельчения, из-за более развитой поверхности должен обладать повышенной способностью к спеканию.

### Теория СВС-измельчения и математические модели

В работах Н.С.Ениколопова [1-3] обсуждался, в основном, механохимический механизм влияния давления со сдвигом на процессы полимеризации, связанный с возникновением больших касательных напряжений, которые влияют на процесс разрыва химических связей, образование активных центров и т.д. В этом механизме реологические свойства самой среды не имеют принципиального значения. Видимо, следует обсуждать возможность и других механизмов, например, обусловленных пластическим (или вязким) течением материала. В связи с этим следует указать, что именно этот механизм привлекался для объяснения хорошо известного явления периодических щелчков, наблюдаемого на образцах с низкой термической проводимостью и высокой температурой плавления при деформировании на наковальнях Бриджмена. При этом изменение приложенной силы во времени носит колебательный характер (в начале тряски сила падает до нуля). Это явление наблюдалось и в экспериментах Н.С.Ениколопова с сотрудниками. Григгс и Бейкер[9] объясняли природу щелчков исходя из гипотезы "плавления при сдвиге". Они предложили математическую модель деформирования твердых образцов, которая, по существу, сводилась к модели гидродинамического теплового взрыва. Поскольку модель гидродинамического теплового взрыва не описывала периодический характер колебаний температуры, наблюдаемый в опытах на наковальнях Бриджмена, то более подходящей для описания обсуждаемых явлений представляется модель тепловой неустойчивости вязкоупругой жидкости, обсуждаемая в работе [10]. Численные расчеты характерных параметров обосновали циклические колебания в экспериментах на наковальнях Бриджмена.

Гипотеза "плавления при сдвиге" используется также при описании процесса СВС-измельчения в работах [11-12].

В результате численного решения математической модели были получены распределения плотности и температуры в образце, предельный массовый выход измельченного продукта, а также исследовано влияние основных технологических параметров на предельный выход продукта.

Развитие процесса СВС-измельчения зависит от разнообразных влияний режимных факторов. Влияния этих факторов должны быть отражены через параметры модели. Введем следующие основные характерные времена процесса: время измельчения  $t_d$ , время уплотнения  $t_c$ , время остывания  $t_T$ :

$$t_d = \frac{q_0}{P}, \quad \bar{P} = \frac{kP^n S_1}{\mu S_0 \rho_1}, \quad t_c = \frac{4\mu}{3P}, \quad t_T = \frac{cr_0^2 \rho}{\lambda};$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $P$  — внешнее давление,  $k$  — коэффициент сопротивления щели,  $n$  — эмпирическая константа,  $\rho_1$  — плотность вещества без пор,  $\rho$  — относительная плотность материала,  $r_0$  — радиус образца,  $S_0, S_1$  — площади заготовки и щели, соответственно,  $c$  — удельная теплоемкость,  $q_0$  — масса заготовки. Заметим, что время пребывания продуктов горения в камере складывается из времени задержки и времени измельчения.

Сформулируем некоторые общие физические соображения. В процессе измельчения материал уплотняется до определенного значения плотности. Для каждого выделенного микрообъема образца конечное значение плотности перед измельчением зависит от соотношения между временем измельчения и временем уплотнения.

Реологическое поведение материала будем характеризовать объемной и сдвиговой вязкостью и их зависимостью от плотности, температуры и скорости деформации. Основным безразмерным параметром, определяющим взаимное протекание процессов уплотнения и измельчения, характеризующим соотношение времен измельчения и уплотнения, является  $\kappa = t_d/t_c$ . На рис.6 показано, что при малых значениях  $\kappa$  уплотнения материала практически не происходит ( $\rho_{\max} \approx \rho_0$ ), а при  $\lg \kappa \geq 2$  происходит практически предельное уплотнение

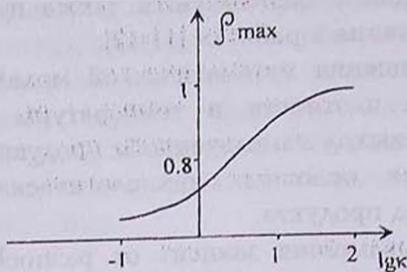


Рис.6. Относительная плотность материала в зависимости от соотношения времен уплотнения и остывания  $k$ .

материала на самых начальных стадиях измельчения. При  $-0,5 < \lg k < 2$  процессы уплотнения и измельчения протекают параллельно. Следует отметить, что в условиях эксперимента реализуется именно режим совместного протекания уплотнения и измельчения.

### Заключение

В настоящей работе сделана попытка взглянуть на проблемы влияния давления со сдвигом при изучении нового процесса СВС-измельчения продуктов горения. Необходимо отметить, что практическая реализация СВС-измельчения потребовала изучения влияния на процесс всех технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, что позволило выявить специфические черты СВС в этих условиях. Вызывают интерес и продукты СВС-измельчения. При этом удалось обнаружить сильное влияние деформационных параметров на качество получаемого порошка и, прежде всего, его морфологию.

СВС-измельчение можно использовать для исследования влияния сдвигового деформирования и давления на процессы горения и структурообразование. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу, можно существенным образом влиять на размер зерна, его форму и взаимное расположение зерен.

Таким образом, давление со сдвигом можно рассматривать как основу для создания методики экспериментального исследования новых процессов СВС, которые до сих пор оставались малоизученными, что будет способствовать развитию этой области науки.

Авторы выражают благодарность академику РАН Мержанову А.Г. за ценное обсуждение и полезные замечания.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФИ (проект №98-03-32110).

ԲիՍ-մանրացման նոր պրոցեսի օրինակի հիման վրա ուսումնասիրված են նյութերի ստրուկտուրայի ձևավորման յուրահատկությունները և պրոցեսի ընթացքի օրինաչափությունները: Պարզաբանվել է, որ հատիկների չափսերը, նրանց ձևը և տեղաբաշխումը էական կախված են շեղման բեռնվածությունից:

Առաջարկված է մանրացման մաթեմատիկական մոդելը: Ելնելով հալման հիպոթեզից շեղման առկայության պայմաններում հաջողվել է նկարագրել մի շարք փորձնական երևույթներ՝ մանրացման տարբեր ռեժիմների գոյությունը, օպտիմալ ջերմաստիճանա-ժամանակային ինտեգրվալների առկայությունը, մանրացված նյութի կշռի ոչ մոնոտոն կախվածությունը ճնշումից:

INFLUENCE OF A SHEAR WITH PRESSURE ON SHS-DISINTEGRATION

A. M. STOLIN and L. S. STELMAKH

The problem of influence of pressure with a shear on SHS-processes is considered. The singularities of structure formation of a material are investigated based on new process of an SHS-disintegration.

The mathematical model of SHS-disintegration is offered. With the assumption of melting when shearing we were succeeded in description of experimental data: various conditions of a disintegration, presence of optimum temperature-time frames, nonmonotonous character of the influence of the external pressure on the critical product yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Епиколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г., Ямпольский П.А. // Ж. прикл. механ. и техн. физ., 1974, №1, с.143.
- [2] Жорин В.А., Жаров А.А., Казакевич А.Г. Епиколопян Н.С. // Физика твердого тела, 1975, т.17, №2, с.393.
- [3] Чистотина Н.П., Жаров А.А., Епиколопян Н.С. // ДАН, 1973, т.209, №4, с.900.
- [4] Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М., 1970, 444с.
- [5] Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка, Изд. ИСМАН, 1998, с.512.
- [6] Мержанов А.Г., Столин А.М., Майзелия А.В. // Доклады РАН. 1995, т.342, №2, с.201-204.
- [7] Stolin A.M., Maizelia A.V. // Int. J. of SHS, 1996, v.5, №2, p.57.
- [8] Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. //Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с.136.
- [9] Griggs D.T., Baker D.W. The Origin of Deep-focus Earthquakes, Properties of Matter under Unusual Conditions, N.-Y., 1969.
- [10] Столин А.М., Худяев С.И. // ДАН СССР, 1972, т.207, №1, с.60.
- [11] Стельмах Л.С., Майзелия А.В., Столин А.М. // Доклады РАН, 1997, т.353, №3, с.358-361.
- [12] Stolin A.M., Maizelia A.V., Stelmakh L.S. // Int. J. of SHS, 1996, v.5, №2.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ  
С СУЛЬФАТОМ МЕДИ

А. А. МАНТАШЯН, К. А. МАНТАШЯН, Э. М. АБРАМЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ,  
Э. М. МАКАРЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и Г. А. МАНУКЯН

Научно-учебная база химического профиля Государственного инженерного  
университета Армении в ИХФ НАН РА, Ереван

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН  
Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Изучены химические превращения типично-ионного соединения – сульфата меди (II) в условиях воздействия цепной газофазной реакции окисления углеводородов (режим ВЦР). Обнаружены некоторые закономерности, указывающие на нетривиальные и сложные принципы (механизм) протекания гетерофазных процессов превращения неорганических соединений в условиях ВЦР. Процесс изучался в проточном режиме осуществления цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановой смеси в цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри образцом безводного  $\text{CuSO}_4$ . Опыты проводились в широком диапазоне параметров: температуры, времени контакта газофазной реакции (скорости потока), соотношения углеводорода (RH) и кислорода ( $\text{O}_2$ ) в исходной газовой смеси ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ), времени экспозиции. Показано, что при воздействии цепной химической реакции  $\text{CuSO}_4$  подвергается интенсивному превращению, вплоть до восстановления в металлическую медь в виде тонкодисперсного порошка. Осуществление процесса методом ВЦР характеризуется существенно пониженными температурами и высокими скоростями протекания реакций, по сравнению с процессом превращения  $\text{CuSO}_4$  при воздействии только углеводородными газами. Энергия активации процесса при ВЦР-режиме составляет:  $E_{\text{ВЦР}} \sim 63 \text{ кДж/моль}$ , тогда как при воздействии только

углеводородом —  $E_{RH} \sim 135$  кДж/моль. Расчетами показано, что химические взаимодействия  $CuSO_4$  с углеводород-кислородными смесями, реагирующими по цепному механизму, оказываются термодинамически также наиболее выгодными. Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами превращения могут быть (в том числе селективно):  $Cu$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  с определенными кристаллическими структурами. Определяющее воздействие на ход превращения оказывают такие параметры, свойственные реакциям, протекающим по цепному механизму, как соотношение газофазных реагентов, время контакта и др.. Продукты превращения  $CuSO_4$ , полученные в определенных режимах ВЦР-процесса, обладают парамагнитными свойствами, что может быть использовано для их применения в различных целях (например, при катализе), а также свидетельствует о сложном характере данного радикально-цепного сопряженного процесса.

Рис. 7, табл. 3, библиографических ссылок 29.

*Академик Николай Сергеевич Ениколопян внес весомый вклад в развитие теории и практики газофазных цепных вырожденно-разветвленных реакций окисления углеводородов. Широко известность получили также его труды в области химических превращений твердофазных соединений с применением разработанного им оригинального метода "давления со сдвигом".*

*Данная работа, представленная в номер "Химического журнала Армении", посвященный 75-летию Н.С.Ениколопяна, основана на разработанном в Институте химической физики НАН РА и Государственном инженерном университете Армении принципиально новом подходе осуществления гетерофазных процессов химического превращения твердофазных соединений под воздействием цепных газофазных реакций, в частности, вырожденно-разветвленных цепных реакций окисления углеводородов. Подход как бы затрагивает и совмещает обе упомянутые области научных интересов Н.С.Ениколопяна.*

Развитие новых представлений и подходов в осуществлении гетерофазных химических процессов газ — твердая фаза может иметь важное значение для теории химического превращения и разработки научных основ новых высокоэффективных химико-технологических и металлургических процессов. В связи с этим необходимо отметить, что к качественно новым результатам приводит применение метода

воздействия цепными газофазными реакциями (метод ВЦР) [1,2] для осуществления гомогенно-гетерогенных химических превращений твердофазных неорганических соединений. Как показано в ряде работ, результаты которых обобщены в [1-3], цепные газофазные реакции, в ходе которых реализуются высокие концентрации свободных радикалов и атомов (частиц с высокой реакционной способностью), оказывают активное химическое воздействие на твердофазные соединения. В результате в среде интенсивно протекающей цепной газофазной реакции твердофазные соединения подвергаются эффективному химическому превращению с повышенной скоростью и при существенно пониженных температурах.

Исследования в данной области начинались с изучения процесса десульфуризации дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), который в условиях ВЦР окисления углеводородов начинает протекать (с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ ) уже при температурах  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  [4]. Метод ВЦР был апробирован и обоснован, в основном, на примерах процессов превращения сульфидов и оксидов металлов [1-6]. С целью дальнейшего расширения класса соединений, подвергающихся ВЦР-воздействию, и выявления новых особенностей протекания процессов превращения твердофазных соединений в условиях активной газовой среды в данной работе в качестве объекта исследования выбран сульфат меди (II) —  $\text{CuSO}_4$ . Он является типичным ионным химическим соединением со сложным анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ , который в реакциях обычно сохраняет свою структуру. В химических реакциях со свободными радикалами и атомами эта структура может быть разрушена и в результате могут образоваться различные другие соединения.

В качестве цепной реакции в данном исследовании выбрана реакция окисления углеводородов, протекающая с участием различных радикалов и атомов [7-11]. Для сравнения в отдельности изучалось также воздействие только углеводородных газов на сульфат меди. Следует отметить, что взаимодействие сульфата меди с газофазными реагентами вообще мало изучено. В связи с этим в настоящей работе проведены оценочные расчеты изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для различных реакций взаимодействия сульфата меди с газами, в том числе с газовыми смесями, которые могут реагировать по цепному механизму.

Переработка солей меди методом ВЦР может иметь также важное практическое значение с целью получения чистых и особо чистых тонкодисперсных порошков меди и медьсодержащих соединений, а также для разработки высокоэффективных путей комплексной переработки соединений меди. Например, как уже показано в [12], простые соли меди ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ) подвергаются эффективному превращению в условиях ВЦР с образованием как оксидов меди, так и полностью восстановленной порошкообразной меди.

Следует отметить, что о принципиальной возможности протекания нового гетерофазного химического процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом впервые было сообщено в работе [13].

### Методика эксперимента

Цепная реакция окисления углеводородов осуществлялась в проточных условиях. При определенном постоянном времени контакта (определенной постоянной скорости потока реагирующей газовой смеси) в реакторе устанавливается определенный режим протекания цепной реакции на некоторой фиксированной стадии ее развития. В качестве углеводородных газов использовались пропан-бутановые смеси. В экспериментах применялись газовые смеси углеводород ( $\text{RH}$ ) — кислород ( $\text{O}_2$ ) различного объемного соотношения ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ) от 1:1 до 8:1. Углеводород-кислородная смесь постоянного соотношения поступала в подогреваемый электропечью цилиндрический кварцевый реактор, в который помещалась кварцевая лодочка с образцом сульфата меди определенной навески (от 3 до 13 г). В качестве исходного сульфата меди (II) использовался реактив — безводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4$  (медь сернокислая) марки "х.ч.". Перед каждым экспериментом  $\text{CuSO}_4$  проверялся на содержание воды и дополнительно обезвоживался при  $T \approx 250^\circ\text{C}$  (с учетом его физико-химических свойств). Основные опыты проводились с порошкообразным  $\text{CuSO}_4$  определенной фракции, с размерами частиц  $< 0,15$  мм. Использовалась также фракция с размерами частиц  $> 0,15$  мм. Площадь засыпки ( $S$ ) и глубина засыпки ( $h$ ) образцов варьировались соответственно:  $S$  — от 5,8 до 43,75  $\text{см}^2$ ,  $h$  — от 0,3 до 0,8 см. Методика экспе-

римента в целом подробно описана в работах [1,2,4-6,12] и конкретно соответствует примененной в работе [12].

Процесс изучался в широких пределах различных параметров: температуры (Т) в диапазоне 320÷660°C; времени контакта ( $\tau_k$ ) от 12 до 151 с и времени экспозиции (t) от 2 до 75 мин (продолжительности опыта).

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" и "Siemens D-500" с излучением  $\text{CuK}_\alpha$ . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью рентгенометрической картотеки ASTM (США), рентгенометрического определителя и специального справочника. На основе рентгенограмм, данных литературных источников [14-16] и путем количественных оценок определялся фазовый состав продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$ . Количественные оценки основывались на измерениях и сравнениях дифрактограмм. Вероятный процент ошибки, согласно использованной методике, составлял 2÷7%. Полученные данные позволяли судить также о "разупорядоченности" кристаллической решетки и "степени кристаллизации" образцов различного фазового состава.

Одновременно проводился химический анализ экспериментальных образцов на содержание твердофазных продуктов превращения сульфата меди, таких, как  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$  и самой непрореагировавшей соли ( $\text{CuSO}_4$ ). С этой целью нами была разработана модифицированная методика химического анализа по совместному определению меди, ее оксидов и сульфата меди на основе известных литературных данных [17-20]. Методика позволяет осуществить качественный и количественный анализы твердофазной смеси, состоящей из меди, ее оксидов и сульфата меди различных концентраций. Из всех определяемых компонентов водорастворимым является только сульфат меди. С целью выделения оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  в качестве селективного растворителя использовался водный раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выделение закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) осуществлялось в восстановительной среде в отсутствие растворенного кислорода, чтобы избежать извлечения меди вместе с  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Эта стадия проводилась в присутствии восстановителей — карбамида, унитиола, при кипячении и продувке

системы инертным газом (аргоном). Использование аскорбиновой кислоты с хлоридом аммония позволяло растворить все компоненты анализируемой пробы, кроме меди. Медь анализировалась после предварительного растворения ее в небольшом количестве концентрированной азотной кислоты. Для количественного анализа использовался фотоколориметрический метод определения, основанный на способности иона  $\text{Cu}^{2+}$  образовывать в аммиачном растворе интенсивно окрашенный комплекс синего цвета. Колориметрия проводилась с помощью фотоколориметра "КФК-2". Вероятный процент ошибки примененной методики составлял  $2\div 10\%$ , в зависимости от концентрации определяемых компонентов в анализируемом образце.

В отдельных экспериментах проводилось качественное определение наличия сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в газофазных продуктах процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  как в условиях ВЦР, так и при воздействии только РН. Для этого одна из стеклянных ловушек, стоящих на выходе газового потока из реактора, наполнялась водным раствором сульфата меди определенной концентрации. При определенных условиях (в зависимости от  $T$ ,  $m$ ,  $t$ ,  $\text{РН}:\text{O}_2$ ,  $W$ ,  $\tau_k$ ) в газообразных продуктах обнаруживается  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако количественных измерений выхода  $\text{H}_2\text{S}$  не проводилось и поэтому для формирования каких-либо определенных выводов относительно образования этого продукта и других серусодержащих газофазных соединений пока нет достаточных данных.

С целью получения дополнительной информации о некоторых аспектах протекания сложного гетерофазного процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  в режиме ВЦР осуществлялось радиоспектроскопическое исследование некоторых образцов с применением метода ЭПР. Исследования проводились на ЭПР — радиоспектрометре "РЭ-1306" при напряженности магнитного поля 2800 Г.

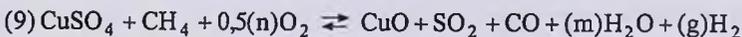
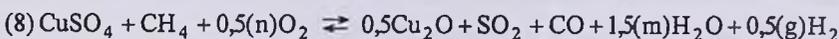
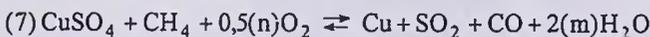
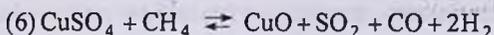
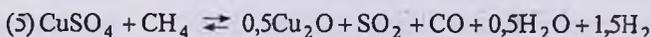
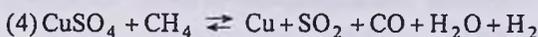
С помощью оптического микроскопа "МБС-9" (с увеличением до 98 раз) осуществлялось также визуальное изучение образцов.

## Термодинамические оценки

В целях прогнозирования возможности протекания реакций химического взаимодействия безводного сульфата меди (II) с углеводородными газами и смесями газов, реагирующих по цепному механизму, используя метод расчета Темкина-Шварцмана [21,22], были вычислены значения изменений изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) ряда реакций в широком интервале температур (300÷2300K). С целью сравнения рассчитаны также значения  $\Delta G$  для реакций термического распада сульфата меди (реакция (1)) и его взаимодействия с твердым углеродом (реакции (2) и (3)). Расчеты выполнялись на персональном компьютере "Pentium-120" с использованием специально разработанной нами программы.

Термодинамические параметры  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $C_p = f(T)$  для исходных реагентов и продуктов реакции брались из литературы [23,24]. Расчеты проводились для равновесных систем взаимодействия сульфата меди с метаном (на примере простейшего углеводорода) и метан-кислородными смесями. Хотя кинетические характеристики рассматриваемых реакций, естественно, не могут быть предсказаны или рассчитаны на основе этих данных, тем не менее они позволяют сравнивать условия, при которых возможно протекание реакций в том или ином направлении. Сопоставление рассмотренных направлений, очевидно, должно быть в принципе справедливым и для других углеводородных газов.

Расчеты проводились для более чем тридцати реакций, основные из которых представлены ниже:



Полученные данные по  $\Delta G$  для вышеуказанных реакций в широком интервале температур представлены на рис.1 в графическом виде в координатах  $\Delta G-T$ . Для реакций (7-9) расчеты проводились также для различных значений стехиометрического коэффициента при молекулярном кислороде ( $n$ ) и соответственно коэффициентов ( $m$ ) и ( $g$ ).

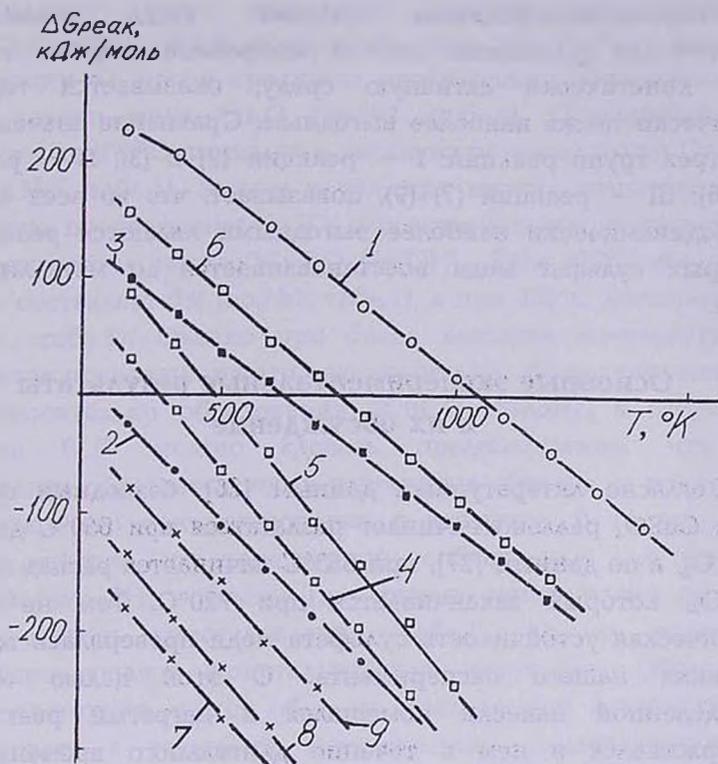


Рис.1. Температурная зависимость изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для реакций (1)-(9).

Как видно из рис.1, равновесие реакции термического распада сульфата меди (реакция (1)) смещено вправо при температурах выше 1050 К, что согласуется с различными литературными данными по распаду  $\text{CuSO}_4$  [25-27]. В присутствии как углерода, так и углеводорода, превращение сульфата меди (с образованием тех же  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_2$ , что и в реакции (1)) может протекать при более низких температурах (реакции (3) и (6)). Термодинамически выгодными являются

также реакции (2) и (4) с образованием  $\text{Cu}$  и  $\text{SO}_2$ . Однако термодинамически более выгодными оказываются реакции взаимодействия сульфата меди с углеводород-кислородными смесями (реакции (7)+(9)). Отрицательные значения  $\Delta G$  для этих реакций наблюдаются при существенно пониженных температурах. Таким образом, взаимодействие сульфата меди с углеводород-кислородными смесями, когда реализуются условия для протекания цепной газофазной реакции, создающей кинетически активную среду, оказывается термодинамически также наиболее выгодным. Сравнение значений  $\Delta G$  для трех групп реакций: I — реакции (2) и (3); II — реакции (4)+(6); III — реакции (7)+(9), показывает, что во всех случаях термодинамически наиболее выгодными являются реакции, в которых сульфат меди восстанавливается до металлической меди.

### Основные экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [26], безводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4$  реально начинает разлагаться при  $650^\circ\text{C}$  до  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а по данным [27], при  $653^\circ\text{C}$  начинается распад на  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_3$ , который заканчивается при  $720^\circ\text{C}$ . Тем не менее, термическая устойчивость сульфата меди проверялась также в условиях нашего эксперимента. С этой целью образец определенной навески помещался в нагретый реактор и выдерживался в нем в течение длительного времени. Как показали опыты, при высоких температурах (выше  $600^\circ\text{C}$ ) и длительных временах экспозиции наблюдается частичное разложение  $\text{CuSO}_4$ . Так, например, при  $T=641^\circ\text{C}$  и  $t=75$  мин в продуктах разложения обнаруживается  $\text{Cu}_2\text{O}$  ~8,69%. Другие возможные продукты разложения, такие, как  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$ , не обнаруживаются. Нужно отметить, однако, что эксперименты по термической устойчивости  $\text{CuSO}_4$  проводились в атмосфере воздуха и поэтому в этих условиях не исключалось также химическое взаимодействие с кислородом.

Опыты по воздействию углеводородных газов (пропан-бутановой смеси) проводились при различных температурах с образцами  $\text{CuSO}_4$  навеской 3÷10,5 г. В этих опытах в реактор

поступала струя углеводородного газа без кислорода с такой же скоростью ( $W$ ), что и в опытах по воздействию цепной реакцией. Полученные экспериментальные данные приводятся в табл.1. Как видно из приведенных данных, начиная с  $360^{\circ}\text{C}$  и выше  $\text{CuSO}_4$  вступает в химические взаимодействия с углеводородами (пропан-бутановой смесью). Продуктами превращения при различных температурах являются  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$ . Уже при  $361^{\circ}\text{C}$  и времени экспозиции 64 мин в продуктах превращения обнаруживается ~2,4% закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (оп.№1, табл.1). Повышение температуры до  $373^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению содержания  $\text{Cu}_2\text{O}$  до 4% (оп.№2, табл.1). Вместе с тем при низких температурах в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов обнаруживается также  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ . При  $373^{\circ}\text{C}$  его содержание составляет 5% (оп.№2, табл.1), а при  $400^{\circ}\text{C}$  достигает 20% (оп.№4, табл.1). Однако при более высоких температурах в продуктах превращения это соединение не обнаруживается.

Относительно образования  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  в отсутствие режима ВЦР можно сделать предположение, что это соединение образуется после извлечения образца из реактора в результате его контактирования с воздухом. В то же время важно отметить, что характерной особенностью для образцов (воздействие  $\text{RH}$ ) в опытах при низких температурах является малая степень кристаллизации (табл.1), т.е. не полностью сформировавшаяся кристаллическая структура. Образец в таком состоянии может обладать повышенной активностью и реагировать с газовыми компонентами, содержащимися в воздухе ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). С повышением температуры степень кристаллизации возрастает и, вероятно, поэтому увеличивается устойчивость к различным воздействиям. Аналогичная картина наблюдалась и в работе [12] при исследовании превращения хлоридов меди. Вместе с тем не исключено, что образование основного карбоната меди (II)  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (дигидроксодикарбонат меди) моноклинной кристаллической структуры (медная лазурь, горная синь, в природе — минерал азурит) происходит непосредственно в процессе превращения  $\text{CuSO}_4$ .

Преобразование  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов- RH (пропан-бутановая смесь)

Опыт №	Температура, °С	Время экспозиции, мин	Масса исходного образца, г	Содержание продуктов превращения, %					Средняя скорость накопления $V, \% \cdot \text{мин}^{-1}$		Примечания
				Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
1	361	64	10,50	0	2,4	0	X	93,3	0	0,037	Хим.анализ
2	373	30	5,00	0	4	0	6	90	0	0,133	Рентгенофаз. анализ Кристаллиз. - 20%
3	398	45	3,00	0	8,41	0	X	90,79	0	0,186	Хим.анализ
4	400	30	~3	0	8	0	20	72	0	0,27	Рентгенофаз. анализ Кристаллиз.- 20%
5	471	60,5	10,24	0	12,9	0	0	81,1	0	0,213	Хим.анализ
6	492	30	3,00	0	11,66	0	X	69,35	0	0,39	Хим.анализ
7	549	28,4	10,17	4,7	31,24	5	0	57	0,165	1,1	Хим.анализ
8	555	62	9,71	13	80,8	6,1	X	5,4	0,21	1,3	Хим.анализ
9	587	30	5,67	40,5	58,3	0,4	X	2,8	1,35	1,94	Хим.анализ
10	679	32	10,20	82,8	11,9	0	X	2,1	2,59	0,37	Хим.анализ

X — примененная методика хим. анализа не позволяет определять данное соединение.  
Данные рентгенофазового анализа включают не полностью сформировавшуюся кристаллическую фазу.

Исследование процесса взаимодействия сульфата меди с углеводородами в широком интервале температур показывает, что содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  в продуктах превращения возрастает с повышением температуры до  $587^\circ\text{C}$ . Однако при более высоких температурах выход этого продукта вновь уменьшается. Восстановленная металлическая медь в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  углеводородами обнаруживается при температурах  $\sim 500^\circ\text{C}$  и выше ( $549\div 679^\circ\text{C}$ ) и непрерывно возрастает с повышением температуры (оп. №№ 7÷10, табл.1). Следует отметить, что содержание окиси меди ( $\text{CuO}$ ) в продуктах превращения относительно низкое ( $\sim 5-6\%$ ) и она обнаруживается только в интервале температур  $550\div 587^\circ\text{C}$  (табл.1).

В табл.1 даны также значения средних скоростей накопления продуктов превращения ( $V$ ) как отношение их процентного содержания ко времени экспозиции ( $V - \text{в } \%/t$ ). На рис.2 приводится температурная зависимость средних скоростей накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  ( $V_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и  $V_{\text{Cu}}$ ) в исследованном интервале температур (превращение  $\text{CuSO}_4$  под воздействием только пропан-бутановой смеси).

Таким образом, полученные результаты в этой серии опытов со всей очевидностью показывают, что сульфат меди (типично ионное соединение) при температурах  $360^\circ\text{C}$  и выше входит в химическое взаимодействие с углеводородами — соединениями с ковалентной связью.

Отдельно проводились также опыты по воздействию только кислорода на  $\text{CuSO}_4$ . Влияние кислорода менее выражено. Так, при  $367^\circ\text{C}$  в условиях, аналогичных условиям по воздействию углеводородом, в продуктах обнаруживается  $\text{Cu}_2\text{O}$  в малых количествах ( $\sim 2\%$ ). С повышением температуры процесс несколько усиливается. Основным продуктом превращения в этом случае является  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Воздействие цепной реакцией окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси) на  $\text{CuSO}_4$  изучалось в широком диапазоне изменения различных параметров при ВЦР-процессе. В табл.2 приводятся данные по ВЦР-воздействию, полученные при исходном соотношении реагирующей газовой смеси  $\text{RH}:\text{O}_2 = (1,75\div 2,3):1$  и различных температурах. В этом случае превращение  $\text{CuSO}_4$  наблюдается при более низких температурах, чем при воздействии только углеводородом.

Превращение  $\text{CuSO}_4$  в условиях ВЦР при различных температурах, для смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=(1,75:2,3):1$

Опыт №	Температура, °С	Время экспозиции, мин	Время контакта, с	Масса исходного образца, г	Соотношение газовых реагентов $\text{RH}:\text{O}_2$	Содержание продуктов превращения, %					Средняя скорость накопления $V, \% \cdot \text{мин}^{-1}$		Примечания
						Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	CuO	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
11	339	30	108,94	5,00	1,75:1	0	8	0	40	-50	—	0,27	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-25%
12	369	30	103,5	5,00	1,75:1	следы	55,8	0	0	-37	—	1,86	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-25% Хим. анализ
13	403	30	98,5	5,00	1,75:1	0	70	0	0	30	—	2,33	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-50%
14	465	60	77,75	10,45	1,6:1	0,69	см. пр им.	2,97	X	59	0,0115	—	Хим. анализ В этом образце $\text{Cu}_2\text{O}$ не определяли
15	501	30,5	87	12,00	1,75:1	10	90	0	0	0	0,33	2,95	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-100%
16	633	36	78	~12	2,3:1	67,44	34,56	0	следы	3,56	1,87	0,06	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-60% Хим. анализ
17	655	65	69	12,60	1,75:1	90	4	0	0	3	1,4	0,062	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-60%

X — примененная методика хим. анализа не позволяет определять данное соединение.

Данные рентгенофазового анализа включают не полностью сформировавшуюся кристаллическую фазу.

В опытах №№ 12 и 16 данные по продуктам превращения приводятся по совокупности результатов рентгенофазового и хим. анализов.

Так, в условиях ВЦР при 339°C содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  достигает ~8%, а  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  — не менее 40%. Непрореагировавший  $\text{CuSO}_4$  в смеси твердофазных продуктов составляет ~50%. Эти показатели достигаются при времени экспозиции 30 мин (оп.№11, табл.2), т.е. за вдвое меньшее время экспозиции, чем при воздействии только RH при более высокой температуре 361°C (оп.№1, табл.1). Скорость накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  при этом достигает:  $V_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,27\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , тогда как в случае воздействия только углеводородом при более высокой температуре ( $T=361^\circ\text{C}$ , оп. №1, табл.1) скорость накопления закиси меди составляет  $V_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,037\% \cdot \text{мин}^{-1}$  (отличие в 7,3 раза). Более того, в случае ВЦР образуется  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  со скоростью накопления  $V_{2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 1,33\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , а исходный  $\text{CuSO}_4$  превращается со скоростью примерно  $V_{\text{CuSO}_4} = 17\% \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Здесь следует особо сказать об образовании при ВЦР-режиме основного карбоната меди (II) —  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Это обстоятельство, как и множество других факторов, на наш взгляд, свидетельствует о сложной взаимосвязи (взаимовлиянии) гомогенно-гетерогенных химических превращений в газовой и твердой фазах при протекании ВЦР-процессов. Дигидроксодикарбонат меди может являться (именно в этих условиях) промежуточным продуктом превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом при относительно низких температурах. Наличие этого соединения в данном процессе, как и наличие аналогичных соединений в работах [5,6], видимо, можно объяснить тем, что при окислении углеводородов (RH) образуются радикалы различного строения: R, RO,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_3$ , HCO,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HO}_2$ , OH, H и др.[7-11], которые могут способствовать образованию этого продукта.

Следует отметить, что интенсивность цепной реакции усиливается с повышением температуры. Так, например, при  $T \approx 500^\circ\text{C}$  и  $t = 30$  мин при воздействии RH (оп.№6, табл.1) содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 11,66%, а медь все еще не образуется. Непрореагировавший  $\text{CuSO}_4$  составляет ~69%. В условиях ВЦР при этой же температуре (оп. №15, табл.2) и при таком же времени экспозиции наблюдается более глубокое превращение:  $\text{CuSO}_4$  реагирует полностью, превращаясь в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (90%) и металлическую медь — Cu (10%).

Температурные зависимости скоростей накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  в процессе превращения  $\text{CuSO}_4$  как при воздействии  $\text{RH}$ , так и при ВЦР-воздействии (на основе табл.1 и 2) показаны соответственно на рис.2, 3. Скорость накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  в обоих случаях проходит через максимум. Однако, как видно из рис.3, в режиме ВЦР максимум достигается при более низкой температуре ( $T \approx 500^\circ\text{C}$ ). Образование меди в условиях ВЦР также начинается при более низкой температуре ( $T \approx 460^\circ\text{C}$ ), чем в случае воздействия только  $\text{RH}$  ( $T \approx 550^\circ\text{C}$ ). Сравнение данных табл.1 и 2, а также рис.2 и 3 наглядно демонстрирует, что под воздействием цепной реакции процесс химического превращения протекает при более низких температурах и с большей скоростью.

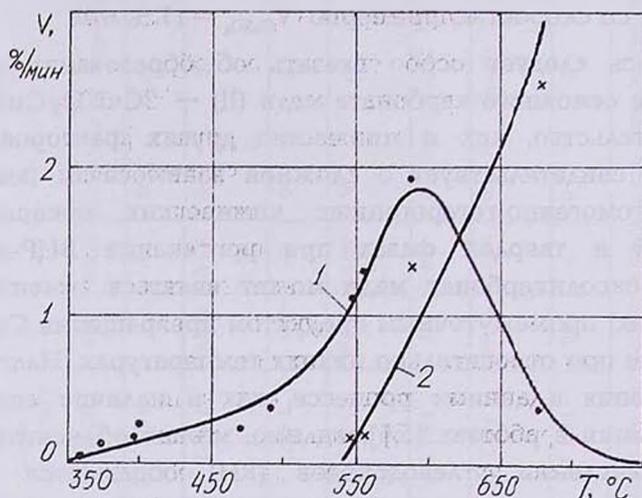


Рис.2. Температурная зависимость скоростей образования продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов (пропан-бутановая смесь),  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ : 1 — • —  $V_{\text{Cu}_2\text{O}}$ ; 2 — x —  $V_{\text{Cu}}$ .

Из температурных зависимостей скоростей накопления продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  сделана оценка энергии активации накопления конечного продукта превращения (восстановления) — меди. Трансформация кривых скоростей накопления этого продукта (кр.2, рис.2 и кр.2, рис.3) в координатах Аррениуса графическим методом приводит к значениям:  $E_{\text{RH}} = 134 \pm 8,38$  (в случае воздействия  $\text{RH}$ ) и  $E_{\text{ВЦР}} =$

46,1±12,6 кДж/моль (в случае ВЦР). Экспериментально измеренные значения скоростей накопления меди ( $V_{Cu}$ ) при различных температурах обрабатывались также корреляционно-регрессионным математическим методом на персональном компьютере "Pentium-120" по специально разработанной нами программе, составленной на языке программирования "Турбо Паскаль 7.0". Полученные значения энергий активации для этих двух процессов оказываются примерно такими же:  $E_{RH} = 134,7$  и  $E_{ВЦР} = 63,4$  кДж/моль (данные ЭВМ).

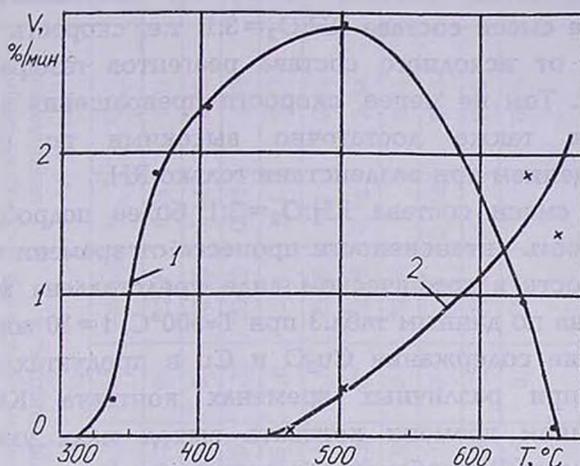


Рис.3. Температурная зависимость скоростей превращения  $CuSO_4$  в условиях воздействия цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси, при  $RH:O_2 = 2:1$ ,  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ : 1 - • -  $V_{Cu_2O}$ ; 2 - x -  $V_{Cu}$ .

Конечно, для более корректной оценки значений энергий активации двух процессов необходимы более детальные и специальные исследования. Однако полученные в данной работе величины со всей очевидностью показывают существенную разность величин энергий активации в изученных процессах превращения  $CuSO_4$  в пользу радикально-цепного процесса. Возможные неточности в обоих случаях и вариантах расчета, вероятно, должны иметь одинаковый характер и поэтому могут практически не влиять на оценку разности этих величин, которая столь значительна:  $\Delta E \approx 71 \div 83$  кДж/моль ( $\Delta E = E_{ВЦР} - E_{RH}$ ). Из полученных результатов следует, что в условиях ВЦР участие в процессе свободных

радикалов и атомов существенно снижает энергию активации процесса и, как следствие, температуру эффективного протекания химического превращения. Иначе говоря, газофазная цепная реакция действительно является более активной химической средой и эффективно осуществляет гетерофазный процесс превращения  $\text{CuSO}_4$ .

Результаты экспериментов, полученные для более богатой углеводородом реакционной смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , приводятся в табл.3. Из сравнения данных табл.2 и 3 можно сделать вывод о том, что смесь состава  $\text{RH}:\text{O}_2=2:1$  оказывается несколько активнее смеси состава  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , т.е. скорость превращения зависит от исходного состава реагентов газофазной цепной реакции. Тем не менее, скорости превращения в этом случае остаются также достаточно высокими по сравнению с превращением при воздействии только  $\text{RH}$ .

Для смеси состава  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$  более подробно изучалась зависимость интенсивности процесса от времени контакта. Эта зависимость в графическом виде представлена на рис.4. Она построена по данным табл.3 при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин и отражает изменение содержания  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  при различных временах контакта. Как видим, с увеличением времени контакта выход меди уменьшается, а оксида меди (I), наоборот, увеличивается.

Как известно, скорость цепной вырожденно-разветвленной реакции во времени возрастает по закону  $V = Ne^{qt}$  [28] и в дальнейшем, при больших временах протекания реакции, вновь уменьшается в результате существенного уменьшения (выгорания) концентрации исходных газофазных реагентов. В результате скорость цепного процесса проходит через максимум. Очевидно, максимум этой зависимости в нашем случае лежит при временах контакта менее 10 с.

Обе ветви кривой зависимости скорости от времени контакта (рис.4) должны описываться приведенной выше экспоненциальной функцией, поэтому логарифмическая анаморфоза для второй ветви (рис.4) может быть представлена в виде:

$$\lg V = \lg N - \frac{\Phi}{2,303} \cdot \tau_k.$$

Таблица 3

Превращение  $\text{CuSO}_4$  в условиях ВЦР для смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , в диапазоне температур  $T=378\pm 50^\circ\text{C}$

Опыт №	Температура, $^\circ\text{C}$	Время экспозиции, мин	Время контакта, с	Масса исходного образца, г	Содержание продуктов превращения, %				Средняя скорость накопления $V, \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$		Примечания
					Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	CuO	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
18	497	30	10,1	3,004	46,44	36,26	0	22,7	1,55	1,21	Хим.анализ
19	499	30	22,6	3,002	13,07	60,66	0	20,96	0,44	2,02	Хим.анализ
20	500	30	24,5	3,001	15,48	59,05	1,38	20,49	0,52	1,97	Хим.анализ
21	499	30	24,6	3,000	>3	65	1,6	~30	0,1	2,17	Хим.анализ
22	500	30	50,2	3,001	9,13	65,46	11,65	23,96	0,3	2,18	Хим.анализ
23	496	30	61,0	3,003	5,3	70,29	0	22,85	0,18	2,34	Хим.анализ
24	399	45	20,1	3,004	0	22,96	0	79,44	—	0,51	Хим.анализ
25	398	45	40,3	3,005	0,82	28,15	0	~87	0,018	0,63	Хим.анализ
26	378	61	115,3	10,460	0	13,3	0,2	72,6	—	0,22	Хим.анализ
27	439	~30	80,6	10,080	0	22,9	0	87,6	—	0,76	Хим.анализ Хотя т-ра выше, чем в №№24, 25, 26, но и $\tau_k=80,6$ с — большое, поэтому превращение хуже

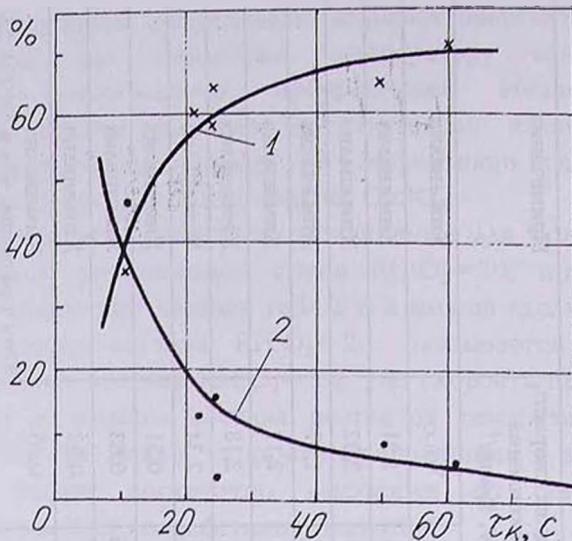


Рис.4. Кинетика продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  в условиях воздействия цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ , постоянном времени экспозиции 30 мин и  $\text{RH}:\text{O}_2 = 3:1$ . 1 - x - выход  $\text{Cu}_2\text{O}$ , %; 2 - • - выход  $\text{Cu}$ , %;  $\tau_k$  - время контакта, с.

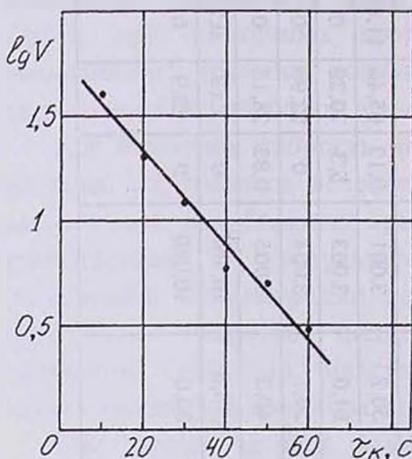


Рис.5. Логарифмическая анаморфоза кинетики накопления  $\text{Cu}$  в координатах  $\lg V - \tau_k$ , по данным рис.4.  $V$  - скорость накопления  $\text{Cu}$ ,  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $\tau_k$  - время контакта, с.

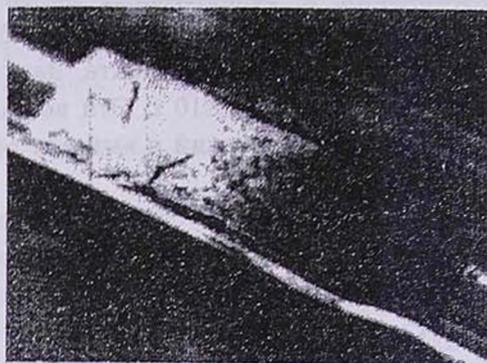
Эта зависимость, выраженная в координатах  $\lg V$  от  $\tau_k$  и построенная по данным рис.4, представлена на рис.5. Определенная из наклона прямой величина  $\phi$  оказалась равной  $\phi = 0,046 \div 0,067 \text{ с}^{-1}$  или в среднем  $\phi = 0,0565 \text{ с}^{-1}$ . Обработка экспериментально полученных точек (рис.4) статистическим методом на компьютере приводит к практически такому же значению:  $\phi = 0,0153 \div 0,0407 \text{ с}^{-1}$ . Полученные значения по порядку величины соответствуют фактору разветвления  $\phi$  для цепных вырожденно-разветвленных

реакций [28], какими являются реакции окисления угле-

водородов, примененные в настоящем исследовании. Данный результат также свидетельствует о том, что превращение  $\text{CuSO}_4$  смесью  $\text{RH} + \text{O}_2$  действительно протекало под воздействием вырожденно-разветвленной цепной химической реакции и в целом имеет радикально-цепную природу. Следует отметить, что твердофазное соединение ( $\text{CuSO}_4$ ) и продукты его превращения ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ -моноклинной сингонии,  $\text{CuO}$ -моноклинной сингонии,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -кубической сингонии,  $\text{Cu}$ -кубической сингонии), очевидно, в свою очередь могут воздействовать на ход цепной газофазной реакции (учитывая их способность расщепляться и образовывать активные частицы). Во-первых, твердофазные соединения могут оказывать иницилирующее воздействие и существенно сокращать период индукции цепной реакции. Во-вторых, твердофазные соединения по ходу превращения могут участвовать в реакциях продолжения и разветвления цепей. В результате максимальная скорость цепной реакции может быть достигнута при достаточно малых временах контакта, например, в нашем случае при временах контакта  $\tau_{\text{к}} \leq 10$  с. Эти вопросы могут быть предметом подробных исследований и выходят за рамки задачи, поставленной в данной работе.

Кинетические кривые выхода  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$ , представленные на рис.4, вероятно, не могут дать однозначный ответ на вопрос — образуются ли эти продукты превращения независимо друг от друга или  $\text{Cu}_2\text{O}$  предшествует образованию  $\text{Cu}$ . Из совокупности данных, полученных в этой работе, ясно только одно, что когда слабо воздействие цепной реакции (при низких температурах, при относительно больших или малых временах контакта), то основным продуктом превращения (режим ВЦР) сульфата меди является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это видно и по превращению образца в глубь насыпного слоя — от поверхности ко дну лодочки. В определенных условиях, когда цепной газофазный процесс не достаточно интенсивен (в зависимости от параметров:  $\tau_{\text{к}}$ ,  $\text{RH}:\text{O}_2$ ,  $T$ ), то восстановленная медь обнаруживается в поверхностном слое, тогда как в нижних слоях (прилегающих ближе ко дну кварцевой лодочки) обнаруживается закись меди. Такая картина может быть объяснена тем, что цепная реакция оказывает менее интенсивное воздействие с изменением глубины слоя образца, и наименее интенсивное

превращение образца имеет место на максимальной глубине. Эти данные согласуются также с кинетикой процесса (рис.4). На рис.6а,б представлены фотоснимки образца (обработанного в режиме ВЦР) в двух позициях: вид сверху и вид со стороны дна (перевернутый образец). Как видно, превращение в нижней части образца более равномерное по всей длине, в то время как в верхней части видны две зоны (темная и светлая). Очевидно, при данном времени контакта (в этом конкретном опыте) активная зона цепной газофазной реакции не полностью охватывает образец по всей длине (т.е.  $\tau_k$  в данном случае — не оптимальное). Таким образом, снимки (рис.6а,б) также наглядно демонстрируют влияние времени контакта на процесс превращения сульфата меди методом ВЦР. При подборе оптимальных времен контакта превращение по длине образца оказывается равномерным.



а



б

Рис.6. Фотоснимок образца в кварцевой лодочке после эксперимента: а — общий вид (вид сверху); б — вид перевернутого образца (вид со стороны дна). Обработка (режим ВЦР) при  $T = 502^\circ\text{C}$ ;  $RH:O_2 = 1:1$ ;  $\tau_k = 49,74$  с.

Одновременно из данных табл.3 видно также, что с понижением температуры уменьшается интенсивность процесса ВЦР, и основным продуктом превращения является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Так, например, при  $T=378^\circ\text{C}$  (оп.№26, табл.3) даже при больших временах экспозиции (61 мин) в продуктах превращения полностью восстановленная металлическая медь ( $\text{Cu}$  — конечный продукт реакции) не обнаруживается. При повышении температуры до  $398^\circ\text{C}$  появляется медь в незначительных количествах  $\sim 0,82\%$  (оп.№25, табл.3). Однако при уменьшении времени контакта от 40,3 (оп.№25, табл.3) до 20,1 с (оп.№24, табл.3) при практически той же температуре  $399^\circ\text{C}$  и таком же времени экспозиции 45 мин металлическая медь уже не обнаруживается, уменьшается и выход  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это связано с тем, что чем ниже температура, тем медленнее развивается цепная реакция и интенсивные режимы ее протекания реализуются при более высоких временах контакта, т.е. максимальная скорость газофазной реакции и превращения в целом передвигаются в сторону больших времен контакта. По этой же причине ощутимые превращения при  $378^\circ\text{C}$  получены при еще более высоких временах контакта 115,3 с (оп. №26, табл.3). Можно отметить, что при определенных условиях (температура, время контакта) в продуктах ВЦР-превращения обнаруживается также оксид меди  $\text{CuO}$ .

Исследование богатых кислородом смесей ( $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$ ) показывает, что процесс гетерофазного превращения (при этом условии) менее интенсивен. Интенсивность процесса уменьшается также в случае использования более крупной фракции исходного  $\text{CuSO}_4$  ( $>15\text{ мм}$ ).

Довольно информативными являются данные по ЭПР спектрам образцов, обработанных в условиях ВЦР. С нашей точки зрения, эти результаты в значительной мере помогают понять суть процесса.

Как известно, парамагнитными свойствами обладают соединения двухвалентной меди —  $\text{Cu}^{2+}$ , а восстановленная металлическая медь не имеет спектра ЭПР и сильно поглощает СВЧ-энергию. На рис.7 приводятся спектры ЭПР исходного образца безводного  $\text{CuSO}_4$  и образцов, подвергшихся превращению в условиях ВЦР, а также под воздействием только углеводородов (пропан-бутановой смеси). Спектр ЭПР

белого безводного  $\text{CuSO}_4$  (рис.7а) имеет синглетную форму шириной  $\sim 86+90$  G (записано при напряженности магнитного поля  $H=2800$  G). Поглощение энергии не наблюдается. Кристаллогидрат сульфата меди (голубая окраска) имеет спектр ЭПР в виде асимметричного синглета той же ширины (рис.7б).

При воздействии только углеводородами на сульфат меди при  $373^\circ\text{C}$  (оп.№2, табл.1) имеет место изменение спектра ЭПР (рис.7с). Записывается синглет с более острыми максимумами и на центральной линии спектра появляется слабый, неразрешенный излом. Общая ширина спектра в этом случае составляет  $\sim 120\div 130$  G.

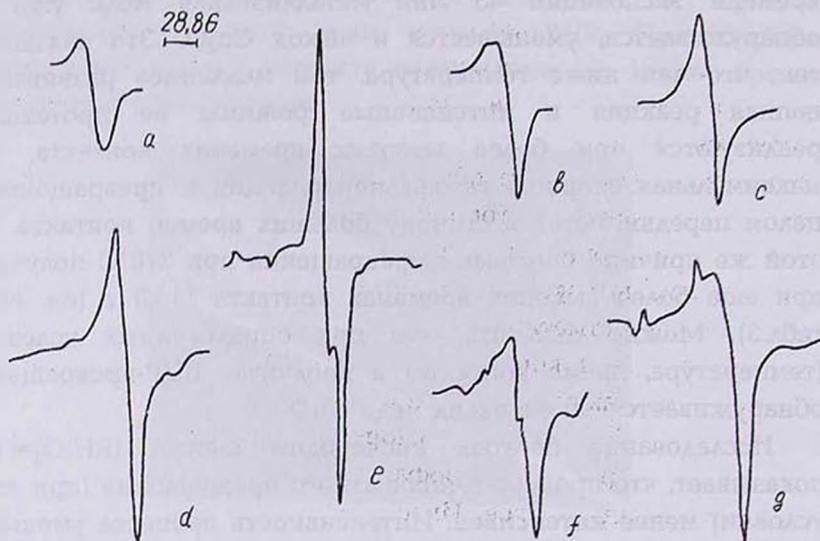


Рис.7. Спектры ЭПР продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  в режиме ВЦР и при воздействии только углеводородными газами (пропан-бутановая смесь): а – исходный безводный  $\text{CuSO}_4$ ; б – кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; с – воздействие только углеводородом (RH) при  $373^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-4$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-6$ ,  $\text{CuSO}_4-90\%$ ), кристаллизация–20%; д – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $339^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-40$ ,  $\text{CuSO}_4-50\%$ ), кристаллизация–25%; е – воздействие только углеводородом (RH) при  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-20$ ,  $\text{CuSO}_4-72\%$ ), кристаллизация–20%; ф – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $403^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-70$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-0$ ,  $\text{CuSO}_4-30\%$ ), кристаллизация–50%; г – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $369^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-\text{следы}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-55,8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-0$ ,  $\text{CuSO}_4-37\%$ ), кристаллизация–25%.

Воздействие цепной реакцией на  $\text{CuSO}_4$  приводит к такому же результату (рис.7д), но уже при более низкой температуре

— 339°C (оп.№11, табл.2), а неразрешенный излом на центральной линии спектра в этом случае расположен ниже.

ЭПР спектр (рис.7е) образца, обработанного только углеводородными газами при более высокой температуре 400°C (оп.№4, табл.1), имеет более разрешенное расщепление на центральной линии и меньшую общую ширину (~86÷90 G).

Образец, подвергнутый ВЦР-превращению при практически той же температуре 403°C (оп.№13, табл.2), имеет резко выраженный асимметричный и более широкий (~120 G) спектр ЭПР (рис.7f). Эта асимметричность спектра ЭПР в условиях ВЦР усиливается при более низких температурах (369°C) (оп.№12, табл.2) и ширина спектра достигает ~200 G (рис.7g).

В образцах, подвергнутых ВЦР-воздействию, когда наблюдается глубокое превращение  $\text{CuSO}_4$  с образованием металлической меди определенного количества (оп.№18, табл.3), спектры ЭПР не записываются, и наблюдается сильное поглощение СВЧ-энергии, что является естественным результатом.

Сравнение полученных данных по спектрам ЭПР для образцов, обработанных при различных условиях воздействия, показывает, что по ходу химического превращения газ-твердая фаза и физико-химических изменений в системе образуются соединения и структурные состояния с парамагнитными свойствами. Характерными для всех образцов, проявляющих парамагнитные свойства, является низкая степень кристаллизации и наличие соединения  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Возникающие в зависимости от условий и по мере развития гетерофазного процесса превращения при ВЦР-воздействии химические соединения, структурные образования, частицы и дефекты, обладающие парамагнитными свойствами, очевидно, могут проявить повышенную активность и оказывать в свою очередь обратное воздействие на развитие цепного процесса. В результате сопряженный процесс превращения может усиливаться во времени и самоускоряться. Эти вопросы должны стать предметом более подробного и обстоятельного исследования, что может иметь важное значение для формирующихся предпосылок теории гетерофазных процессов химического превращения в условиях ВЦР.

Безусловно, подробное исследование методом ЭПР процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  в ВЦР-режиме становится необходимо также с точки зрения получения твердофазных материалов и соединений с парамагнитными свойствами. Эти материалы (полученные нетрадиционным путем) могут иметь различное применение, в частности, как активная форма вещества для осуществления, например, каталитических процессов.

В ходе выполнения данного исследования наблюдалось интересное явление, которое также свидетельствует о сложном характере химических превращений в условиях ВЦР. В богатых кислородом смесях ( $\text{RH}:\text{O}_2 = 1:1$ ) при определенных параметрах превращение в образце наблюдается в нижней его части с изменением окраски (обнаруживаются небольшие количества  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), в то время как на верхней поверхности образца сохраняется окраска, характерная для исходного  $\text{CuSO}_4$ . При этом отличия в температуре верхних и нижних слоев образца не наблюдаются, т.е. химические изменения не являются следствием каких-либо температурных градиентов по сечению образца. Аналогичные эффекты наблюдались также при исследовании процесса восстановления диоксида свинца [5,6], дихлорида меди [12], а также и в других процессах превращения с применением ВЦР-метода [29]. Этот эффект, проявляющийся на неглубоких стадиях превращения твердой фазы, свидетельствующий о многообразии проявлений гетерофазных процессов в условиях ВЦР, тоже может стать предметом специальных исследований.

Рассматривая полученные экспериментальные результаты настоящей работы в плане их практического применения, важно отметить, что процесс ВЦР-превращения сульфата меди можно вести (в зависимости от режима) селективно-направленно. Например, только до образования окиси или закиси меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), которые сами по себе являются ценными продуктами и представляют самостоятельный интерес. При определенных режимах обработки  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом гетерофазное превращение можно вести до полного образования только металлической меди. Нужно подчеркнуть, что получение меди и ее особо чистых оксидов в виде тонкодисперсных порошков является актуальной задачей. При этом следует особо отметить, что эти продукты, синтезированные

методом ВЦР [1-3], потенциально могут обладать (как показано и в данной работе) особыми свойствами. Имеются в виду различные "степени кристаллизации" продуктов, парамагнитные свойства и, как следствие, предполагаемая большая степень их химической и каталитической активности, т.е. фактически разные новые физико-химические свойства. Все это, на наш взгляд, может значительно расширить область возможного применения таких материалов.

Вопросы, касающиеся детального механизма химического превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом, требуют дальнейших многоплановых исследований.

Таким образом, обобщенные результаты данного исследования показывают, что углеводороды сами по себе могут реагировать с типичным ионным соединением  $\text{CuSO}_4$  с образованием различных твердофазных продуктов. Однако превращение  $\text{CuSO}_4$  значительно усиливается и протекает эффективно под воздействием цепной реакции окисления тех же углеводородов, при существенно пониженных температурах и с большими скоростями. Совокупность полученных результатов подтверждает представление о возможности осуществления высокоэффективных гетерофазных химических превращений твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) и выявляет новые типы более сложных соединений, которые могут подвергаться интенсивному химическому превращению в режиме ВЦР. Выявляются качественные и количественные предпосылки для создания принципиально новых радикально-цепных (сопряженных) гетерофазных процессов. С теоретической точки зрения полученные результаты подтверждают и развивают зародившееся в Армении (ИХФ НАН РА, ГИУА) новое научное направление — превращение твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных химических реакций.

Авторы выражают свою благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), В.Ш.Шехтману и С.С.Хасанову (ИФТТ РАН), Р.Б.Товмасын (ИОНХ НАН РА) за помощь в проведении рентгенофазового анализа. Авторы выражают признательность С.В.Бабаян (ГИУА) за участие в процессе разработки модифицированного метода химического анализа, К.Ю.Межлумяну (ГИУА) за содей-

ствии при подготовке экспериментальной техники, а также сотрудникам аналитической лаборатории АРМНИПРОЦВЕТМЕТ-а за консультации в вопросах разработки химического анализа меди и ее соединений.

Данное исследование осуществлено в рамках научно-исследовательских тем, финансируемых из государственных централизованных источников Республики Армения (шифры проектов: 92-1143, 97-252), при непосредственной финансовой помощи ГИУА (научно-исследовательская тема 96-2-1), при широком содействии ИХФ НАН РА, а также при поддержке европейского научного проекта по программе INTAS (№94-0771).

### ԱՇԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԳԱՋԱՖԱՉ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵՍԿՅԻԱՅԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՉԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ,  
Ի. Մ. ՄԱԿԱՅԵԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐԾՐՈՒՆԻ և Գ. Հ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ ԵՆ ԻՄԿԻԿ ԽՈՆԱԿԱՆ միացություն՝ պղնձի սուլֆատի (II) քիմիական փոխարկումները ածխաջրածինների օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցության պայմաններում (ՇՌԱ ռեժիմ): Հայտնաբերվել են ՇՌԱ պայմաններում անօրգանական միացությունների փոխարկման պրոցեսների ընթացանալու ոչ տրիվիալ և բարդ սկզբունքներին (մեխանիզմներին) մատնանշող որոշ օրինակափուլություններ: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է պրոպան-բութանային խառնուրդի օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի իրականացման հոսքային ռեժիմում,  $\text{CuSO}_4$ -ի անջուր նմուշով տեղադրված գլանաձև կվարցե անոթում (ռեակտոր): Փորձերը իրականացվել են պարամետրերի լայն տիրույթում՝ ջերմաստիճանի, գազաֆազ ռեակցիայի կոնտակտի տևողության (հոսքի արագություն), ելային գազային խառնուրդում ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ) ածխաջրածին ( $\text{RH}$ ) և թթվածին ( $\text{O}_2$ ) հարաբերության, էկսպոզիցիայի ժամանակի: Օգտագործվել են արդյունքների մշակման և հետազոտման տարբեր մեթոդներ (էՊՌ - ռադիոսպեկտրոսկոպիա, ռենտգենաֆազ և քիմիական անալիզ, ինֆրակարմիր գազանալիզի մեթոդ, կորելիացիոն-ռեգրեսիոն անալիզ, կոմպյուտերային տեխնիկայի օգտագործմամբ, և այլն): Ցույց է տրվել, որ շղթայական քիմիական ռեակցիայի ազդեցության դեպքում  $\text{CuSO}_4$ -ը ենթարկվում է ինտենսիվ փոխարկման, ընդհուպ մետաղական պղնձի վերականգնումը, մանրադիսպերս փոշու տեսքով: ՇՌԱ մեթոդով պրոցեսի իրականացումը բնորոշվում է էականորեն ցածր ջերմաստիճաններով և ռեակցիայի ընթացանալու բարձր արագություններով, համեմատած միայն ածխաջրածնային գազերով  $\text{CuSO}_4$ -ի փոխարկման պրոցեսի հետ: ՇՌԱ ռեժիմի դեպքում պրոցեսի ակտիվացման էներգիան կազմում է  $E_{\text{շՌԱ}} = 63,44 \text{ Զ/մոլ}$ , այն դեպքում երբ միայն ածխաջրածնի ազդեցությամբ՝  $E_{\text{RH}} = 134,74 \text{ Զ/մոլ}$ : Հաշվարկներով ցույց է տրվել, որ  $\text{CuSO}_4$ -ի քիմիական

փոխազդեցությունները շղթայական մեխանիզմով ռեակտիվող ածխաջրածին-թթվածնային խառնուրդի հետ թերմոդինամիկապես նույնպես առավել շահավետ են: Հաստատվել է, որ պրոցեսի պայմաններից կախված, փոխարկման արգասիքներ կարող են լինել՝ (այդ թվում նաև ընտրողականորեն)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , որոշակի բյուրեղական կառուցվածքներով: Փոխարկման վրա որոշիչ ազդեցություն են ցուցաբերում շղթայական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներին բնորոշ այնպիսի պարամետրեր, ինչպես գազաֆազ ռեագենտների հարաբերությունը, կոնտակտի տևողությունը և այլն: ՇՌԱ պրոցեսի որոշակի ռեժիմներում ստացված  $\text{CuSO}_4$ -ի փոխարկման արգասիքները օժտված են պարամագնիսական հատկություններով, որոնք կարող են օգտագործվել տարբեր նպատակներով նրանց կիրառման համար (օրինակ կատալիզում), ինչպես նաև վկայում են տվյալ զուգորդված ռադիկալաշղթայական պրոցեսի բարդ բնույթի մասին:

## THE CHEMICAL INTERACTION OF HYDROCARBON OXIDATION GAS PHASE CHAIN REACTION WITH COPPER SULPHATE

A. A. MANTASHYAN, K. A. MANTASHYAN, E. M. ABRAHAMYAN,  
S. D. ARSENTIEV, E. M. MAKARYAN, V. Zh. ARTZRUNI and G. H. MANUKYAN

The chemical conversion of typical ion compound – copper sulphate was studied under the effect of gas phase chain reaction (CRE regime) of hydrocarbon oxidation. A number of laws concerning non-trivial and complex principles for proceeding of inorganic compounds conversion at CRE conditions have been detected. The process has been studied at flow condition of propane-butane oxidation gas phase chain reaction. The sample of waterless copper sulphate was placed in quartz vessel (reactor). Experiments were carried out at a wide range of parameters – temperature, contact time of gas phase reaction (flow velocity), ratio of hydrocarbon (RH) and oxygen ( $\text{O}_2$ ) in gaseous mixture (RH:  $\text{O}_2$ ), exposure time. Different methods for the development of investigations and for analysis of results were used (ESR – radio-spectroscopy, x-ray and chemical analysis, infrared gas-analysis, correlation-regression analysis, computational techniques, etc.).  $\text{CuSO}_4$  was shown to be undergone intensive conversion under the effect of chemical chain reaction - up to reduction to metallic copper in a form of fine powder. The process realized by CRE method is characterized by essentially low temperatures and high rates of reaction compared with the one realized only under the effect of hydrocarbon gases. In case of CRE regime, activation energy is  $E_{\text{CRE}} = 63,4 \text{ kJ/mol}$  while in case of hydrocarbon acting alone –  $E_{\text{RH}} = 134,7 \text{ kJ/mol}$ . Calculations show that chemical interactions of  $\text{CuSO}_4$  with hydrocarbon-oxygen mixture reacting by chain mechanism, are efficient in thermodynamic aspect also. It was established that depending on process conditions,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  of certain crystal structure may be the products of reaction (separately as well). The conversion process is influenced by such parameters characteristic for reactions proceeding by chain mechanism as the ratio of gaseous reagents, contact time, etc. Products of conversion obtained in various modes of CRE process are

paramagnetic ones which could make them applicable for different purposes (e.g. in catalysis). These results testify also the complicated nature of this conjugated radical-chain process.  $\text{CuSO}_4$  processing by CRE method, on the whole, may be of important practice for the production of pure copper and for pure and super-pure fine powder of copper containing compounds, as well as for the development of effective ways for copper compounds complex processing.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.5.
- [2] *Манташян А.А.* // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [3] *Mantashyan A.A.* // The conversion of solid inorganic compounds under the effect of gas phase chain reactions. Proceedings of 4-th International conference of chemical kinetics, Gaithersburg, Maryland USA, 1997, p.129.
- [4] *Манташян А.А., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №6, с.523.
- [5] *Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.5.
- [6] *Манташян А.А., Манташян К.А.* // ДНАН Армении, 1997, т.97, №4, с.51.
- [7] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [8] *Mantashyan A.A.* // Cool flame and oscillation in hydrocarbon oxidation. Proceedings of 25-th International symposium on combustion, Pittsburgh, Pennsylvania USA, Pergamon Press, 1994, p.927.
- [9] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [10] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [11] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.107.
- [12] *Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.121.
- [13] *Mantashyan A.A., Mantashyan K.A., Arsentiev S.D.* // Chemical Interaction of Hydrocarbon Slow Combustion With Solid Phase Inorganic Compounds and Materials. 26-th International Symposium on Combustion, Abstracts of Work-in-Progress, Napoli, Italy, 1996, p.414.
- [14] *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Науч. техн. изд., 1957, с.865.
- [15] *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Гос. изд. физмат. литературы, 1961, с.863.
- [16] ASTM (American Society for Testing Materials). Special technical publication, Philadelphia 3, PA, USA, 1953, №48D.
- [17] *Филиппова Н.А., Шкробот Э.П., Васильева Л.П.* Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургия, 1980, с.224.
- [18] *Филиппова Н.А.* Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 1975, с.280.
- [19] *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. М., Наука, 1990, с.278.
- [20] *Букетов Е.А., Угорец М.З., Ахметов К.М.* Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных растворах. Гидратированная окись меди. Алма-Ата, Наука, 1971, с.163.

- [21] *Киселева Е.В.* Введение в теорию химической технологии электровакуумных материалов и приборов. Часть 1, Термодинамические расчеты. М., Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1969, с.129.
- [22] *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975, с.66.
- [23] *Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. /под ред. А.П.Зефирова. М., Атомиздат, 1965.
- [24] *Мищенко К.П., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. Л., Химия, 1965.
- [25] *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Л., Химия, 1974, т.1, с.663.
- [26] *Химическая энциклопедия* /под ред. И.Л. Кнунянца. М., Советская энциклопедия, 1990, т.2, с.671.
- [27] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М., Химия, 1974.
- [28] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- [29] *Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д., Манукян Г.А., Сукиасян А.Г., Межлумян К.Ю.* Пат. 320 (1997), РА. //Ардонаберакан сепаканутюн, 1997, №1.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541(64+24) : 542

ФРОНТАЛЬНАЯ АНИОННАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ЛАКТАМОВ

С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Экспериментально и теоретически рассмотрены фронтальная анионная активированная гомополимеризация  $\epsilon$ -капролактама, возможность количественного описания процесса и фронтальная сополимеризация  $\epsilon$ -капролактама с  $\omega$ -додекалактамом.

Рис. 7, табл. 2, библиографических ссылок 74.

Теория и практика процессов неизотермической полимеризации развивались, в основном, в двух направлениях: сосредоточенные системы — когда полимеризация одновременно идет во всем объеме, — адиабатика и распределенные системы, когда процесс начинается локально и распространяется по всему объему, — фронтальная полимеризация.

Различные аспекты процессов адиабатической и фронтальной полимеризации для разных полимеризующихся сред исследованы в работах [1-60]. При этом до распада СССР эти направления считались монополией советских ученых и ими интенсивно занимались в ИХФ АН СССР, НИИПолимеров им. Каргина и в ряде других институтов.

С сожалением необходимо констатировать, что в последние годы в России практически свернуты работы по фронтальной полимеризации и опубликовано лишь несколько работ [48-49]. В Армении, хотя и опубликовано сравнительно больше [52-60], но

работы развиваются не должным образом. За то же время как экспериментальные, так и теоретические аспекты фронтальной полимеризации с определенной направленностью на создание технологических основ этих процессов, достаточно интенсивно развиваются [27-47] в США, во Франции, а также в других европейских странах и получен ряд новых и интересных результатов.

Для подавляющего большинства полимеризующихся сред тепловые эффекты полимеризации достаточно высокие (от 13 до 25 ккал/моль), а формирование и стабилизация фронтальных режимов осуществляется благодаря лишь химическому источнику тепловыделения. С этой точки зрения представляет интерес на примере анионной активированной полимеризации лактамов рассмотреть процессы фронтальной полимеризации с низкими тепловыми эффектами (3-5 ккал/моль) химического превращения, но с экзотермической кристаллизацией образовавшегося полимера, вносящей свой вклад в формирование стационарных тепловых волн и в устойчивое состояние фронтальных режимов полимеризации.

### Гомополимеризация $\epsilon$ -капролактама

Распределение температуры по радиусу реактора, представленное на рис.1, характерно для случая небольшого теплоотвода. Фронт реакции практически плоский в центральной части реактора и несколько искривлен вблизи границы. Здесь обращает на себя внимание, что в распределении температуры отсутствует симметрия относительно оси реактора. Причина этого эффекта связана с пространственной неоднородностью температуры тепловых волн, приводящей к возникновению спиновых режимов [19]. Действительно, на боковой поверхности всех образцов, полученных в условиях распространения волны, наблюдались небольшие спиралевидные углубления

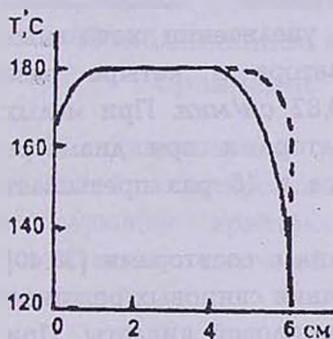


Рис.1. Распределение температуры по сечению образца.

лени температуры отсутствует симметрия относительно оси реактора. Причина этого эффекта связана с пространственной неоднородностью температуры тепловых волн, приводящей к возникновению спиновых режимов [19]. Действительно, на боковой поверхности всех образцов, полученных в условиях распространения волны, наблюдались небольшие спиралевидные углубления

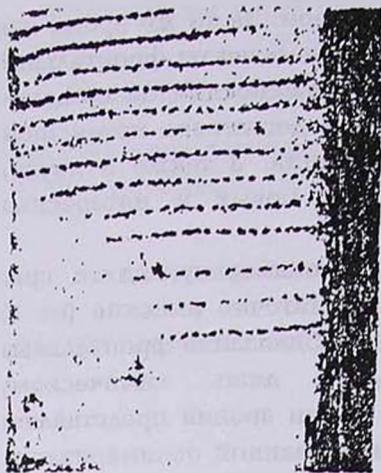


Рис. 2. Спиралевидные углубления на поверхности образца.

(рис.2). Спиновые режимы хорошо известны в процессах горения [61-65] и проявляются в том, что перед фронтом реакции по спирали перемещаются очаги, температура которых превышает температуру окружающей их среды. При этом экспериментально наблюдались режимы с числом очагов 1, 2 и 3, получившие название спиновых.

При фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама под действием активатора (2,4-толуилен-бис-карбомоил-капролактама) и катализатора (натрий капролактама) получены образцы с двумя и тремя параллельно расположенными спиралями, что позволяло утверждать о двух- и трехзаходных спиновых режимах фронтальной полимеризации. На основе экспериментальных данных показано, что количество спиралей зависит от диаметра образцов и концентрации активатора и катализатора. Шаг спирали и величина углублений, возникающих из-за плавления кристаллического полимера на поверхности образца, также меняются в зависимости от начальных условий эксперимента.

Скорость распространения волны полимеризации  $\epsilon$ -капролактама возрастает с увеличением концентрации активатора и катализатора. Так, при увеличении начальных концентраций активатора и катализатора в четыре раза скорость фронта возрастает с 0,4 до 0,82 см/мин. При малых концентрациях катализатора и активатора и при диаметре образца 6 см скорость вращения очага в 16 раз превышает линейную скорость фронта.

В последние годы в работах Поймана с соавторами [38,40] была показана возможность существования спиновых режимов при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты. При этом специальными экспериментами было доказано существование до восьми заходных спинов.

Анализ данных рис.1, так же как и температурных профилей тепловых волн [19] показывает, что максимальный разогрев в центральных слоях образца в процессе фронтальной полимеризации достигает  $90^\circ$ , что соответствует адиабатическому разогреву реакционной смеси при совмещенном протекании полимеризации и кристаллизации.

Необходимо отметить, что когда распространение волн горения или полимеризации характеризуется несколькими химическими источниками тепловыделения, то теоретически рассматривается хорошо известная задача о распространении волны при наличии последовательных [66-69] или независимых [70] реакций. Узость зон реакции, которая часто имеет место в горении, позволяет приближенно оценить скорость фронта. Несколько иная ситуация для фронтальной полимеризации, сопровождающейся кристаллизацией образующегося полимера. Температурная зависимость процесса кристаллизации достаточно сложна и, кроме этого, кристаллизация образовавшегося полимера может протекать не в режиме распространения волны, а сразу во всем объеме.

Однако формально волны полимеризации и кристаллизации напоминают случай последовательных реакций. Но если учесть, что для полимеризации и, тем более, для кристаллизации, зоны реакции не всегда узкие, то возникает вопрос как о правомерности применения метода узкой зоны реакции для этих процессов, так и возможности теоретического определения стационарной скорости полимеризационно-кристаллизационного фронта.

## Приближенное вычисление скорости фронта.

### Сравнение теории с экспериментом

В стационарной постановке распространение волны анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама с последующей кристаллизацией образовавшегося полимера описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений.

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) + q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\text{пл}}}{T(T_{\text{пл}} - T)}\right](\eta + \varepsilon_2)[\alpha \eta_p(T) - \eta] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) \quad (2)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{U} q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{\text{пл}}}{T(T_{\text{пл}} - T)}\right](\eta + \varepsilon_2)[\alpha \eta_p(T) - \eta] \quad (3)$$

с граничными и начальными условиями:

$$\begin{aligned} T(-\infty) &= T_{\text{н}}; \quad T(+\infty) = T_{\text{г}} = T_{\text{н}} + q_1 + q_2(T_{\text{г}}); \\ \alpha(-\infty) &= 0; \quad \alpha(+\infty) = 1; \\ \eta(-\infty) &= 0; \quad \eta(+\infty) = \eta_p(T_{\text{г}}), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $T$ ,  $T_{\text{г}}$  — текущая и предельная температуры разогрева,  $\alpha$ ,  $\eta$  — текущие значения глубины полимеризации и степени кристаллизации,  $U$  — стационарная скорость фронта,  $q_i = Q_i/cr$  ( $i=1,2$ ),  $Q_1$ ,  $Q_2$  — тепловые эффекты полимеризации и кристаллизации,  $\chi = \lambda/cr$  — температуропроводность,  $\lambda$ ,  $c$ ,  $\rho$  — теплопроводность, теплоемкость и плотность реакционной смеси,  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  — предэкспоненциальные множители, энергии активации для некаталитических реакций, а  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — константы скоростей автокатализа для полимеризации и кристаллизации,  $T_{\text{пл}}$  — температура плавления кристаллического полимера,  $\psi$  — некоторая константа,  $\eta_p(T)$  — равновесная степень кристаллического полимера и задается выражением:

$$\eta_p = 0,54 \left[ 1 - \frac{\alpha(1 + \beta T) - 1}{\alpha(1 + \beta T_{\text{пл}}) - 1} \right]^{1/2}$$

В общей постановке вопрос о существовании волны для системы (1)-(4) рассматривался в работе [20].

Следуя [21], предположим, что кристаллизация аморфного полимера начинается после того, как глубина полимеризации достигает некоторого значения  $\alpha_0$ . Если значение  $\alpha_0$  близко к 1, то (1)-(4) может быть приближенно заменена системами:

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha)$$

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{n\lambda}}{T(T_{n\lambda} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) [\alpha \eta_p(T) - \eta] = 0 \quad (6)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{1}{U} q_2 K_2 \exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\psi T_{n\lambda}}{T(T_{n\lambda} - T)}\right] (\eta + \varepsilon_2) [\alpha \eta_p(T) - \eta]$$

с условиями  $\alpha(0) = \alpha_0$ ;  $\eta(0) = 0$ ;  $T(0) = T^*$ , где  $T_H + q_1 \alpha_0 < T^* < T_H + q_1 + q_2 \eta_p$  на полуосях  $x \leq 0$ ;  $x \geq 0$ .

Если  $U_1(T^*)$  и  $U_2(T^*)$  обозначить значения скорости распространения волн для систем (5) и (6), то из равенства  $U_1(T^*) = U_2(T^*)$  можно определить  $T^*$  и скорость фронта для системы (1)-(4). В рассматриваемом случае удобнее найти приближение искомой скорости  $U_1(T^*)$  с скоростью  $\tilde{U}_1(T^*)$ , найденной из системы

$$\chi \frac{d^2 T}{dx^2} - U \frac{dT}{dt} + \frac{T^* - T_H}{\alpha_0} q_1 K_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha) = 0 \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dx} = \frac{1}{U} q_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (\alpha + \varepsilon_1)(1 - \alpha)$$

Уравнения (7) получаются из (5) формальным увеличением теплового эффекта процесса полимеризации, поэтому скорость фронта увеличивается, т.е.  $\tilde{U}_1(T^*) > U_1(T^*)$ . Значения  $\tilde{U}_1(T^*)$  найдены численным решением (7).

Для определения величины  $U_2(T^*)$  воспользуемся выражением скорости фронта через функционал по минимаксному методу [71].

$$U_2^2(T^*) = \inf_{\theta \in \Omega} \max_{\eta} \frac{\chi K_2(\Theta) \varphi_2(\eta)}{\Theta - T_H - q_1 M - q_2 \eta} \Theta'(\eta) = \quad (8)$$

$$= \sup_{\theta \in \Omega} \min_{\eta} \frac{\chi K_2(\Theta) \varphi_2(\eta)}{\Theta - T_H - q_1 M - q_2 \eta} \Theta'(\eta)$$

где  $\Omega \in [0, \eta_n]$ , так что  $\theta(0) = T^*$ ,  $\theta(\eta_n) = T_r$ ,  $a - \varphi_2(\eta)$  - кинетика кристаллизации.

В предположении выпуклости функции  $\theta(\eta)$  из (8) получим

$$\sigma^2 \leq U_2^2(T^*) \leq \sigma^2 \frac{q_2 \eta_p}{T^* + q_2 \eta_p - T_r}; \quad (9)$$

где  $\sigma = \frac{\chi}{q_2} \frac{\int_0^{T_r} K_2(T) dT}{\int_0^{\eta_p} \frac{\eta_p - \tau}{\varphi_2(\tau)} d\tau}$  - совпадает со значением скорости фронта, определенной по методу узкой зоны реакции.

Таким образом, если использовать оценки (9) в качестве приближенных значений для  $U_2^2(T^*)$ , то  $T^*$  можно найти из равенств

$$\tilde{U}_1^2 = \sigma^2; \quad (10)$$

или

$$\tilde{U}_1^2(T^*) = \sigma^2 \frac{q_2 \eta_p}{T^* + q_2 \eta_p - T_r}; \quad (11)$$

где  $\tilde{U}_1^2(T^*) \approx \frac{\chi M_0}{T^* - T_H} \frac{\int_{T_H}^{T^*} K_1(T) dT}{\int_0^{M_0} \frac{M_0 - \tau}{\varphi_1(\tau)} d\tau}$ , а  $\varphi_1(\tau)$  - кинетика полимеризации.

Прежде, чем использовать полученные соотношения для фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама, необходимо упростить выражение, описывающее скорость кристаллизации.

Для фронтальной гомополимеризации  $\epsilon$ -капролактама начальная температура задается в интервале 348-358 К. Этот интервал определяется тем, что  $\epsilon$ -капролактамам кристаллическое вещество и начальная температура должна быть больше температуры плавления (342 К), но не настолько велика, чтобы волна вырождалась. Адиабатический разогрев реакционной смеси за счет полимеризации и кристаллизации составляет около  $90^\circ$ , и, таким образом, профили температур меняются в интервале 348-448 К. В этом диапазоне функции  $\eta_p(T)$  и  $\exp\left[-\frac{E_2}{RT} - \frac{\Psi T_{пл}}{T(T_{пл} - T)}\right]$  слабо зависят от температуры и можно принять

$$K_2 \exp \left[ -\frac{E_2}{RT} - \frac{\Psi T_{\text{п.л.}}}{T(T_{\text{п.л.}} - T)} \right] (\eta + \varepsilon_2) [\alpha \eta_p(T) - \eta] = k(\eta + \varepsilon_2)[r\alpha - \eta],$$

где  $r = \eta_p / M_0$ ,  $k = \exp \left[ -\frac{E_2}{RT} - \frac{\Psi T_{\text{п.л.}}}{T(T_{\text{п.л.}} - T)} \right]$ , тогда из (9) окончательно получим

$$\frac{k\chi}{q_2} \frac{T_r - T^*}{\ln \frac{M_2 - \varepsilon_2}{\varepsilon_2}} \leq U_2^2 \leq \frac{k\chi M_2}{T^* + q_2 \eta_p(T_r) - T_r} \frac{T_r - T^*}{\ln \frac{\eta_p(T_r) + \varepsilon_2}{\varepsilon_2}}$$

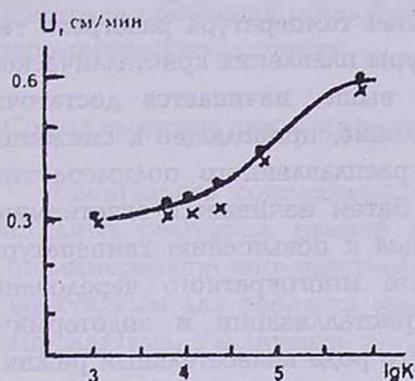


Рис.3. Зависимость скорости фронта от величины  $k$ : — результаты численного счета;  $\times$  — расчет по формуле (10) (метод узкой зоны);  $\bullet$  — расчет по формуле (11).

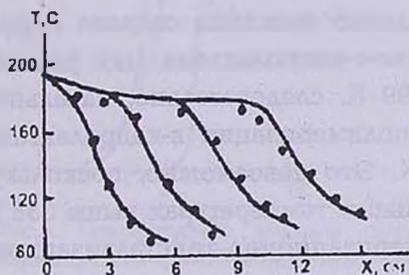


Рис.4. Температурные профили фронтальной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама. Точки — эксперимент, сплошные линии — теоретический расчет.

На рис.3 приведена зависимость скорости фронта от параметра  $K$ , полученная решением системы (1)-(4) по формуле (10) и по выражению (11). Результаты численного анализа достаточно хорошо согласуются с верхней оценкой, полученной минимаксным методом [71].

Численный анализ системы (1)-(4) проводился для значений констант скоростей полимеризации и кристаллизации, определенных из результатов эксперимента по адиабатической и изотермической полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама. Сопоставление результатов численного счета с температурными профилями фронтальной полимеризации  $\varepsilon$ -капролактама приведено на рис.4. Как видно из рисунка в целом наблюдается неплохое соответствие экспериментальных и теоретических данных.

На основе анализа результатов численного счета показано, что в зависимости от соотношения начальных условий, кинетических параметров процессов полимеризации и кристаллизации могут осуществляться три основных режима распространения волны полимеризации.

Для первого режима характерно совпадение зон полимеризации и кристаллизации, а сам режим напоминает режим слияния в процессах стадийного горения. Во втором режиме зоны полимеризации и кристаллизации разделены по времени и по пространству, т.е. по полимерному продукту распространяется волна кристаллизации. Третий режим характеризуется немонотонностью профиля степени кристаллизации. Дело в том, что когда предельная температура разогрева тепловых волн достигает температуры плавления кристаллического полимера или же становится выше, начинается достаточно быстрое эндотермическое плавление, приводящее к снижению температуры с образованием расплавленного полимера типа "переохлажденной жидкости". Затем начинается экзотермическая кристаллизация, приводящая к повышению температуры. И таким образом в результате многократного чередования процессов экзотермической кристаллизации и эндотермического плавления возникает своего рода колебательный режим с потерей устойчивости тепловых волн.

Таким образом, сравнение результатов численного счета с экспериментальными данными показывает, что в эксперименте по фронтальной гомополимеризации реализуется лишь совмещенный режим распространения полимеризационно-кристаллизационных волн. При этом невозможность экспериментальной реализации последних двух тепловых режимов связана с тем, что температура плавления поли-ε-капролактама, по разным данным [24,71] составляет 483-499 К, следовательно, начальная температура фронтальной гомополимеризации ε-капролактама не должна быть ниже 400-410 К. Это невозможно, поскольку, как уже было сказано, при начальных температурах выше 358 К происходит вырождение полимеризационно-кристаллизационных тепловых волн. Следовательно, возможность экспериментальной реализации теоретически обнаруженных последних двух режимов фронтальной полимеризации сводится к таким полимеризационным средам, где скорость полимеризации, хотя

бы на начальных стадиях процесса, ниже скорости гомополимеризации  $\epsilon$ -капролактама, температура плавления ниже 483 К, а скорость фронта выше скорости фронтальной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Подобным требованиям удовлетворяет сополимеризация  $\epsilon$ -капролактама (КЛ) с  $\omega$ -додекалактидом (ДЛ). Поэтому по методике, описанной в работе [56], была исследована фронтальная сополимеризация указанных мономеров.

Исследование фронтальной сополимеризации КЛ с ДЛ имеет самостоятельный интерес и с других позиций, а именно: возможность определения состава образующихся сополимеров по данным термометрических измерений; определение физико-механических свойств сополимеров, полученных в условиях фронта, и сравнение с аналогичными данными, полученными в изотермических условиях.

### Сополимеризация $\epsilon$ -капролактама с $\omega$ -додекалактидом

Фронтальная сополимеризация при начальной температуре исходных реагентов, равной 105°C, приводит к совмещенным сополимеризационно-кристаллизационным волнам типа рис.5, характерным для процесса фронтальной гомополимеризации  $\epsilon$ -капролактама. Увеличение начальной температуры реагентов до

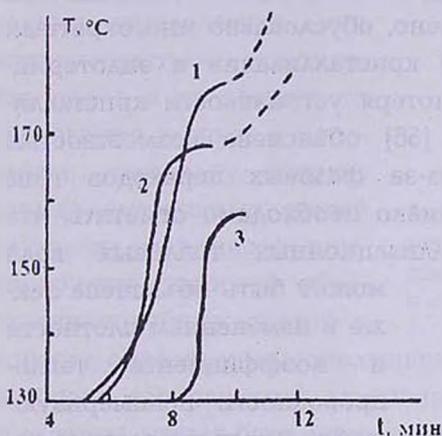


Рис.5. Температурные профили сополимеризационно-кристаллизационных автоволн, полученных при соотношениях сомономеров КЛ:ДЛ=85:15 (1); 60:40 (2); 25:75 (3); Концентрации катализатора и активатора 0,05 моль/л;  $T_0 = 130^\circ\text{C}$ .

130°C приводит к изменению режима фронтальной сополимеризации. Здесь на температурных профилях наблюдаются два участка повышения температуры, связанных с протеканием разделенных по времени процессов сополимеризации и кристаллизации образовавшегося сополимера.

Варьирование соотношения сомономеров показывает, что увеличение концентрации ДЛ приводит к уменьшению адиабатического разогрева сополимериза-

ционных тепловых волн, при этом скорость тепловыделения в зоне реакции растет. Уменьшение предельной температуры сополимеризационной волны связано с обогащением сополимера звеньями ДЛ, имеющими сравнительно низкий тепловой эффект раскрытия лактамного цикла. Причиной увеличения скорости тепловыделения является ускоряющее действие ДЛ-звеньев в реакции сополимеризации. Для процессов анионной активированной сополимеризации лактамов подобное ускорение в литературе объясняется [74] взаимной активацией сомономеров.

При соотношениях сомономеров КЛ:ДЛ > 40:60, как правило, наблюдается чередование разделенных сополимеризационно-кристаллизационных автоволн, а при КЛ:ДЛ < 40:60 в ходе распространения сополимеризационного фронта кристаллизация не идет.

В тех случаях, когда температура разогрева сополимеризационно-кристаллизационных волн достигает температуры плавления кристаллического сополимера, происходит многократное чередование процессов охлаждения и разогрева. Один из примеров подобного изменения предельной температуры кристаллизационного профиля, полученного для соотношения сомономеров КЛ:ДЛ = 85:15, представлен на рис.6. Наблюдаемое колебание, как уже было отмечено, обусловлено многократным чередованием экзотермической кристаллизации и эндотермического плавления. Подобная потеря устойчивости кристаллизационного фронта в работе [56] объяснена возможностью возникновения возмущения из-за фазовых переходов типа кристаллизация — плавление. Однако необходимо отметить, что потеря устойчивости кристаллизационных тепловых волн

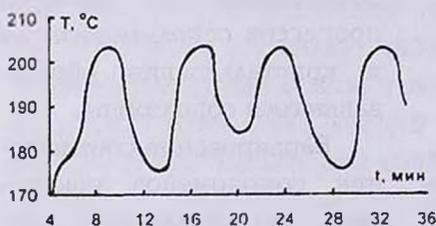


Рис.6. Колебания предельной температуры кристаллизационных волн КЛ:ДЛ = 85:15; Концентрации катализатора и активатора 0,05 моль/л;  $T_0 = 130^\circ\text{C}$ .

может быть объяснена также и изменением плотности и коэффициента теплопроводности полимеризующейся смеси вследствие чередования процессов кристаллизации и плавления или же совместным действием этих двух факторов. Однако указать достоверно, какой

из указанных факторов является определяющим в потере устойчивости кристаллизационных волновых режимов, на сегодняшний день не представляется возможным. Этот вопрос так же, как и сам факт потери устойчивости кристаллизационных волн, представляет самостоятельный интерес для специального экспериментального и теоретического исследования.

Варьирование соотношения сомономеров показывает, что скорость распространения полимеризационного фронта имеет экстремальный характер (рис.7).

В левой ветви кривой рис.7, где наблюдается увеличение величины  $U$ , определяющим является взаимная активация сомономеров, поэтому с увеличением  $\Delta L$  звеньев скорость фронта растет. После максимальной скорости сополимеризационного фронта, по-видимому, определяющим является значение величины адиабатического разогрева, поэтому с уменьшением температуры скорость фронта падает.

При получении статистических или блок-сополимеров из мономеров одной химической природы типа лактамов тепловой эффект реакции определяется лишь напряженностью мономерного цикла и не зависит от чередования звеньев в сополимере, поскольку энергия разрыва однотипных связей любого из мономеров компенсируется энергией образования подобных связей в процессе образования сополимерных макромолекул. Исходя из подобных соображений уравнение для определения состава сополимера может быть представлено следующим образом:

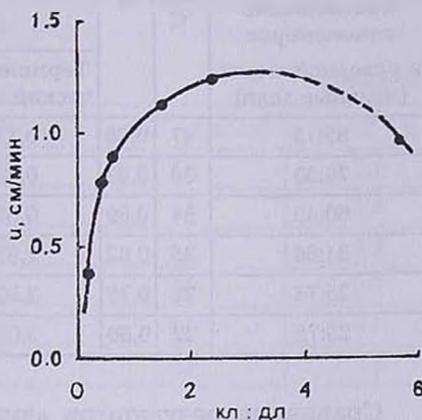


Рис. 7. Зависимость скорости фронта от соотношения КЛ:ДЛ в исходной смеси сомономеров. Концентрации активатора и катализатора 0,05 моль/л,  $T_0=130^\circ\text{C}$ .

$$\frac{\Delta T_\infty}{\alpha_\infty} = \Delta T_1 - \frac{\frac{m_2}{m_1}}{1 + \frac{m_2}{m_1}} (\Delta T_1 - \Delta T_2)$$

где  $\Delta T_{\infty}$ ,  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$  – адиабатические разогревы для сополимеризационного и гомополимеризационного фронтов,  $\alpha_{\infty}$  – глубина сополимеризации,  $m_1$ ,  $m_2$  – мольные доли сомономеров (соответственно  $\epsilon$ -капролактама и  $\omega$ -додекалактама), вошедших в состав образованного сополимера. Учитывая, что адиабатический разогрев для гомополимеризации КЛ составляет  $51^\circ$ , а для ДЛ –  $20^\circ$ , экспериментальное определение  $\alpha_{\infty}$  позволяет определить состав сополимеров.

Результаты фронтальной сополимеризации для пяти соотношений сомономеров в исходной смеси, а также значения  $\Delta T_{\infty}$ ,  $\alpha_{\infty}$  и состава  $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$  сополимеров, определенные по выражению (12) и методом элементного анализа, приведены в табл.1.

Таблица 1

Соотношение сомономеров в исходной смеси (мольные доли)	$\Delta T_{\infty}$ , °C	$\alpha_{\infty}$	Состав полимеров $\left(\frac{m_2}{m_1}\right)$			
			Термометрический метод	Элементный анализ	Адиабатика [73]	Изотермика [74]
85:15	47	0,98	0,17	0,18	0,18	0,12
70:30	39	0,93	0,40	0,42	—	—
60:40	34	0,89	0,66	0,63	0,67	0,49
34:66	25	0,82	1,93	1,93	—	—
25:75	22	0,78	2,80	3,00	3,00	2,28
25:75	22	0,80	3,00	2,90		

Сравнение результатов двух независимых методов определения состава сополимеров, полученных фронтальной сополимеризацией, показывает, что расхождение между ними составляет не более 5%.

Для сопоставления с результатами фронтальной сополимеризации в табл.1 приведены также данные, полученные анионной активированной сополимеризацией КЛ и ДЛ в адиабатическом [73] и изотермическом [74] условиях. Составы сополимеров, полученных во фронтальном и адиабатическом режимах, достаточно близки. Адиабатическая сополимеризация проведена [73] при начальной температуре  $150^\circ\text{C}$ .

Результаты экспериментальных измерений, представленные в табл.1, позволяют заключить, что термометрический метод

определения состава сополимеров, полученных в любых тепловых режимах (изотермика, адиабатика, фронт), представляет определенный методический интерес. Этот метод может оказаться особенно полезным при образовании нерастворимых сополимеров, поскольку возникают экспериментальные трудности в определении глубины превращения или же количества сомономеров, вошедших в состав сополимеров.

### О некоторых свойствах сополимеров

Образцы сополимеров КЛ с ДЛ, полученные в условиях распространения фронта, были использованы для определения некоторых физико-механических свойств в зависимости от состава полученных сополимеров.

Влияние соотношения сомономеров на плотность ( $\rho$ ), предел текучести при растяжении ( $\sigma$ ), модуль упругости ( $E$ ) и удлинение ( $\epsilon$ ) представлены в табл.2.

Таблица 2\*

$M_1/M_2$ (мольные)	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma \times 10^{-2}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$E \times 10^{-3}$ , кгс/см <sup>2</sup>	$\epsilon \times 10^{-2}$ , %
85:15	1,121	5,0	8,4	2,1
70:25	1,098	3,8	5,9	2,9
60:40	1,070	2,3	4,3	4,5
34:66	1,039	2,4	4,6	3,7
25:75	1,031	4,0	6,0	3,1
25:75	1,030	4,1	5,8	3,2

Данные табл.2 показывают, что в зависимости от состава сополимеров изменение физико-механических свойств имеет немонотонный характер. При этом величины  $\sigma$ ,  $E$  и  $\epsilon$  принимают свои экстремальные значения в области эквимолярного состава сополимеров. Из этих данных следует также, что в условиях фронтальной сополимеризации могут быть получены олифатические полиамиды с достаточно широким спектром физико-механических свойств. Более того, этот спектр может быть расширен в сторону увеличения как эластических, так и

\* Ошибка определения величин  $\sigma$ ,  $E$  и  $\epsilon$  составляет не более 5%.

пластических свойств материалов с использованием других сомономеров или многофункциональных полимерных активаторов. Сравнение данных табл.2 с результатами работы [74], где в изотермических условиях сополимеризации определены значения  $\sigma$ ,  $E$  и  $\varepsilon$ , показывает, что во фронтальном режиме наблюдается улучшение физико-механических свойств на 20-25%. Поэтому можно заключить, что фронтальная анионная активированная гомо- и сополимеризация на практике может быть использована как метод химического формования различных изделий с обеспечением достаточно высокого уровня физико-механических показателей.

## ԼԱԿՏԱՄԵՐԻ ԴԱԿՏԱՅԻՆ ՀՈՄՈ- ԵՎ ՀԱՄԱՏՂ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄ

Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

*Փորձնականորեն և տեսականորեն դիտարկվել է  $\varepsilon$ -կապրոլակտամի անիոնային ակտիվացված ճակատային հոմոպոլիմերումը: Բերված է այդ պրոցեսի քանակական նկարագրումը, ինչպես նաև  $\varepsilon$ -կապրոլակտամի և  $\omega$ -դոդեկալակտամի ճակատային պայմաններում ընթացող համատեղ պոլիմերումը:*

## FRONTAL ANION HOMO- AND COPOLYMERISATION OF LACTAMS

S. P. DAVTYAN

Theoretically, three main thermal waves identified for the frontal regimes of polymerisation with the exothermic crystallisation of the formed polymer. The first regime is characterised by superimposed waves when complete merge of the waves occurs. In the second regime, the thermal waves of polymerisation and crystallisation are divided by time, e.g. the crystallisation wave is propagating over the polymeric product. The third thermal regime is characterised by non-monotone changing of the temperature profile of the crystallisation waves. In this case, when the limiting temperature of the thermal waves equals or exceeds the melting temperature of the crystalline polymer, endothermic melting follows bringing forth cooling of the polymeric mixture. In its turn, this cooling reinitiates exothermic crystallisation compelling the temperature to rise. Thus, this two processes following each other consecutively many times, force the profile of the crystallisation waves to change non-monotony. Frontal homo-polymerisation of the  $\varepsilon$ -caprolactam carries out while polymerisation and crystallisation regimes superpose as the analysis of our experimental data reveals. Nevertheless, for the copolymerisation of  $\varepsilon$ -caprolactam and cododecalactam – all three regimes of frontal polymerisation were present as was predicted by the theory.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Тоноян А.О., Прихоженко А.И., Давтян С.П., Мильман В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1973, т.211, с.913.
- [2] *Тоноян А.О., Лейкин А.Д., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ВМС, 1973, т.А15, №8, с.1847.
- [3] *Чечило Н.М., Хвеливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1972, т.204, №5, с.1180.
- [4] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1974, т.214, №5, с.1131.
- [5] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т.221, №5, с.1140.
- [6] *Чечило Н.М., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.230, №3, с.160.
- [7] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С., Чечило Н.М.* // ФГВ, 1974, т.10, №5, с.643.
- [8] *Ениколопян Н.С., Кожушнер М.А., Ханукаев Б.Б.* // ДАН СССР, 1974, т.217, №3, с.612.
- [9] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С.* // ФГВ, 1974, т.10, №1, с.22.
- [10] *Ханукаев Б.Б., Кожушнер М.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1974, т.214, №3, с.625.
- [11] *Давтян С.П., Сурков Н.Ф., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1977, т.232, №2, с.379.
- [12] *Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1975, т.223, №3, с.657.
- [13] *Сурков Н.Ф., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1976, т.228, №3, с.141.
- [14] *Давтян С.П., Гельман Е.А., Карян А.А., Тоноян А.О., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1980, т.253, №2, с.379.
- [15] *Гельман Е.А., Карян А.А., Давтян С.П., Вольперт А.И.* // ДАН СССР, 1981, т.260, №6, с.439.
- [16] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1983, т.268, №1, с.62.
- [17] *Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1983, т.273, №5, с.1155.
- [18] *Давтян С.П., Жирков П.В., Вольфсон С.А.* // Успехи химии, 1984, №2, с.251.
- [19] *Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я.* // ДАН СССР, 1984, т.279, №4, с.909.
- [20] *Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1985, №4, с.46.
- [21] *Вольперт В.А., Меграбова И.Н., Давтян С.П.* // ФГВ, 1985, №2, с.25.
- [22] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // ФГВ, 1988, №6, с.77.
- [23] *Бабаджанян А.С., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П., Меграбова И.Н.* // ФГВ, 1989, №1, с.27.
- [24] *Бостанджиян А.С., Шуликовская М.В., Давтян С.П.* // Теорет.Основы хим.Технологии, 1989, т.23, №3, с.340.
- [25] *Меграбова И.Н., Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1989, т.307, №4, с.899.

- [26] Соловьев С.Е., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Химическая физика, 1991, т.10, №10, с.1348.
- [27] Pojman J.A. // J.Am.Chem.Soc., 1991, v.113, p.6285.
- [28] Nagy I.P., Pojman J.A. // Chem.Phys.Lett., 1992, v.200, № 1-2, p.147.
- [29] Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. // J.Phys.Chem., 1992, v.96, p.7466.
- [30] Nagy I.P., Pojman J.A. // J.Phys.Chem., 1993, v.97, p.3443.
- [31] Pojman J.A., Nagy I.P., Salter C. // J.Am.Chem.Soc., 1993, v.115, p.11044.
- [32] Nagy I.P., Sike I., Pojman J.A. // Am.Chem.Soc., 1995, v.117, p.3611.
- [33] Pojman J.A., Willis I., Fortenberry D., Ilyashenko V., Khan A.M. // J.Polym.Sci., Polym.Chem.1995, v.33, p.643.
- [34] Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // Physica D, 1995, v.84, p.260.
- [35] Pojman J.A., Gurtis G., Ilyashenko V.M. // J.Am.Chem.Soc., 1996, v.118, p.3783.
- [36] Khan A.M., Pojman J.A. // Elsevir Trends Journals, 1996, v.4, № 8, p.253.
- [37] Pojman J.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M. // J.Chem.Soc, Faraday Trans.I, 1996, v.92, p.2825.
- [38] Goldfeder P.M., Volpert V.A., Ilyashenko V.M., Khan A.M., Pojman J.A., Solovyov S.E. // J.Phys.Chem, 1997, v.101, p.3474.
- [39] Pojman J.A., Fortenberry D.I., Ilyashenko V.M. // Int.J.of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1997, v.6, №3, p.355.
- [40] Bowden G., Garley M., Ilyashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.E., Taik A., Volpert V.A. // J.Phys.Chem.B, 1997, v.101, p.678.
- [41] Volpert V.A., Volpert V.A., Pojman J.A., Solovyov S.E. // EuroJnl.of Applied Mathematics, 1996, v.7, p.303.
- [42] Garbey M., Taik A., Volpert V. // Q.Appl.Math, 1996, v.54, p.225.
- [43] Pojman J.A., Khan A.M., Mathias L. // Microgravity sci.technol.1997, X/1, p.36.
- [44] Garbey M., Taik A., Volpert V. // Q.Appl.Math., 1998, v.56, p.637.
- [45] Ilyashenko V.M., Pojman J.A. // CHAOS, 1998, v.8, №1, p.285.
- [46] Pojman J.A., Gunn G., Patterson Ch., Owens J., Simmons Ch. // J.Physical Chemistry B, 1998, v.102, №20, p.3927.
- [47] McCaughey B., Pojman J.A., Simmons C., Volpert V.A. CHAOS, 1998, p.520.
- [48] Savostyanov V.S., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Potogailo A.D. // J.Polym.Sci., Polym.Chem. 1994, v.32, p.1201.
- [49] Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева Л.Р., Костарев К.Г. // ВМС, 1994, т.36А, №5, с.759.
- [50] Хачатрян А.Р., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Вольперт В.А., Давтян С.П. // Хим.ж.Армении, 1996, т.49, №4, с.3.
- [51] Тоноян А.О., Давтян С.П. // Хим.ж.Армения, 1996, т.49, №4, с.92.
- [52] Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф. Фронтальная радикальная полимеризация метилметакрилата в проточном цилиндрическом реакторе с радиально-симметричными потоками. Препринт, ИПХФ РАН, Черногловка, 1998, т.51, №3-4, с.191.

- [53] *Давтян С.П., Давтян Д.С.* // Хим.ж.Армении, 1998, т.51, №3-4, с.191.
- [54] *Давтян Д.С., Тоноян А.О., Давтян С.П.* О природе колебательных режимов при фронтальной анионной активированной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в проточном цилиндрическом реакторе. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [55] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* О конвективном массопереносе при распространении фронтальной радикальной полимеризации сверху вниз.Препринт ГИУА,Черноголовка, 1998.
- [56] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Давтян Д.С.* Особенности фронтальной сополимеризации  $\epsilon$ -капролактама с  $\omega$ -додекалактамом и физико-механические свойства образцов сополимеров.Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [57] *Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Давтян С.П.* Пределы устойчивости процессов фронтального отверждения эпоксициановых олигомеров и некоторые физико-механические свойства образующихся образцов. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1998.
- [58] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // ВМС, 1999, А 41, №2, с.232.
- [59] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Радугина А.А., Давтян Д.С., Савченко В.И., Абросимов А.Ф.* // ВМС, 1999, А 41, №2, с.242.
- [60] *Давтян С.П., Тоноян А.О., Давтян Д.С., Савченко В.И.* // ВМС, 1999, А 41, №2, с.249.
- [61] *Мержанов А.Г., Филоненко А.К., Боровинская И.П.* // ДАН СССР, 1973, т.208, №4, с.892.
- [62] *Максимов Ю.М., Мержанов А.Г., Пак А.Т., Кучин М.Н.* // ФГВ, 1981, т.17, №4, с.51.
- [63] *Дворянякин А.В., Струнина А.Г., Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1981, т.18, №2, с.10.
- [64] *Ивлева Т.П., Мержанов А.Г., Шкадинский К.Г.* // ФГВ, 1980, т.16, №2, с.3.
- [65] *Вольперт В.А., Вольперт А.И., Мержанов А.Г.* // ДАН СССР, 1982, т.262, №3, с.136.
- [66] *Зельдович Я.Б.* // ЖЭТФ, 1942, №12, с.498.
- [67] *Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И.* // ФГВ, 1968, т.4, №4, с.99.
- [68] *Мержанов А.Г., Руманов Э.Н., Хайкин Б.И.* // ПМТФ, 1972, №6, с.599.
- [69] *Хайкин Б.И., Филоненко А.К., Худяев С.И.* // ФГВ, 1973, т.9, №2, с.169.
- [70] *Вольперт В.А., Хайкин Б.И., Худяев С.И.* // В кн."Проблемы технологического горения", т.1, Черноголовка, 1981.
- [71] *Вольперт В.А., Вольперт В.А., Давтян Д.С.* // ФГВ, 1990, №4, с.3.
- [72] Энциклопедия полимеров. "Советская энциклопедия", 1972.
- [73] *Коршак В.В., Фрунзе Т.М., Котельников В.А., Давтян С.П.* // ДАН СССР, 1981, т.257, №3, с.641.
- [74] *Котельников В.А., Иванов М.П., Давтян С.П., Фрунзе Т.М., Курашев В.В.* // ВМС, 1980, т.22, №4, с.265.
- [75] *Курашев В.В., Даниловская И.Д., Фрунзе Т.М., Коршак В.В.* // Пласт.массы, 1963, №6, с.736.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЩЕННОЙ МОДЕЛИ  
ГРАВИТАЦИОННОГО КОНВЕКТИВНОГО МАССОПЕРЕНОСА  
ПРИ ФРОНТАЛЬНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ,  
РАСПРОСТРАНЯЮЩЕЙСЯ СВЕРХУ ВНИЗ

А. О. ТОНОЯН, А. Э. БАГДАСАРЯН, Д. С. ДАВТЯН\* и С. П. ДАВТЯН

Государственный инженерный университет Республики Армения, Ереван,

\* НП Международный институт корпорации, Москва

Поступило 10 III 1999

На примере радикальной фронтальной полимеризации виниловых мономеров теоретически исследовано влияние гравитационного конвективного массопереноса полимерного расплава, образованного в зоне реакции, в мономерную среду при распространении тепловых волн вертикально сверху вниз. Рассматриваемая модель учитывает как наличие, так и отсутствие гравитационного конвективного массопереноса при температурах тепловых волн соответственно выше и ниже температуры стеклования полимера, образованного в зоне реакции.

Показано, что форма и интенсивность проявления конвективного массопереноса зависят от радиального распределения температуры адиабатического разогрева тепловых волн. При этом обнаружена потеря устойчивости стационарного состояния в виде колебательных режимов с частотой 5-6 колебаний в минуту. Подобная потеря устойчивости объяснена не гидродинамическими явлениями (что достаточно широко обсуждается в литературе), а теплотерями из зоны реакции вследствие конвективного массопереноса.

Рис. 6, библиограф. ссылки 7.

Фронтальная полимеризация, протекающая в горизонтальном положении реактора (или в вертикальном, когда волна распространяется снизу вверх), как правило, сопровождается

[1-3] конвекцией мономера, обусловленной наличием зоны прогрева. Устранить подобную конвекцию мономера не удается даже при использовании высоких (до 4 кбар) давлений [4].

При проведении фронтальной полимеризации в вертикальном положении реактора, когда тепловая волна распространяется сверху вниз, возникает другой механизм конвективного массопереноса, обусловленный каплеобразным опусканием образовавшегося в зоне реакции более плотного по сравнению с мономером расплава полимера в незаполимеризованную массу мономера под воздействием гравитационного поля.

На конвективный массоперенос полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду впервые было обращено внимание [4] при исследовании фронтальной полимеризации метилметакрилата. Исследование влияния давления на структуру тепловых волн и скорость распространения фронта показало [4], что конвективный массоперенос прекращается лишь при давлениях 1,5 кбар и выше.

Механизм конвективного массопереноса полимерного расплава из реакционной зоны в мономерную среду при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты под действием перекиси бензоила и метилэтилкетона при обычных давлениях подробно исследован в работах [5,6]. Используемая методика проведения фронтальной полимеризации позволила авторам визуально наблюдать за процессами, протекающими как в самой зоне реакции, так и в мономерной среде, находящейся непосредственно под ней. При распространении полимеризационной волны сверху вниз в системе наблюдается конвективный массоперенос [5] образованного в зоне реакции полимера в мономерную среду в виде капель, названный авторами "пальцеванием — *fingering*". При этом в зависимости от природы и концентрации инициатора, диаметра реактора массоперенос осуществляется как по всей поверхности фронта, так и только из ее центральной части. Интенсивность проявления массопереноса, как отмечают авторы, зависит от природы и концентрации инициатора, диаметра реактора и температуры мономера. Показано также [6], что конвективный массоперенос прекращается, если в ходе фронтальной

полимеризации метакриловой кислоты реактор вращается со скоростью 1300 оборотов в минуту и более.

По данным авторов [5], полимер, перешедший в мономерную среду вследствие "пальцевания", имеет средне-массовую молекулярную массу  $10^6$ , а полимер, оставшийся в зоне реакции, соответственно  $10^5$ . Подобное различие молекулярных масс объясняется тем, что в транспорте полимерных капель участвует и инициатор, концентрация которого в каплях такая же, как и в смеси мономера с инициатором. При этом, по представлениям авторов, распад инициатора и дальнейшая полимеризация метакриловой кислоты происходят уже в охлажденных каплях полимера при температурах, приводящих к усилению гель-эффекта. Поэтому новая порция метакриловой кислоты, образованная в полимерных каплях, имеет существенно более высокую молекулярную массу по сравнению с полимером, образованным при температурах адиабатического разогрева, но не участвующим в конвективном массопереносе.

Трудно согласиться с тем, что инициатор из области высоких температур ( $195^{\circ}\text{C}$ ), минуя стадию распада, транспортируется в холодные слои мономера и лишь практически при комнатных температурах происходит его распад и дальнейшая полимеризация. Действительно, в дальнейшем [7] на примере фронтальной радикальной полимеризации метилметакрилата был исследован механизм гравитационного конвективного массопереноса и было показано, что этот процесс включает в себя, по крайней мере, две последовательные стадии — образование клубковых агломератов из сверхвысокомолекулярной фракции полимера с дальнейшим их выделением из собственной среды вследствие более высокой локальной плотности по сравнению со средней плотностью общей массы в зоне реакции. И потом уже происходит конвективный массоперенос этих образований из зоны фронта в мономерную среду под воздействием естественной гравитации. При этом, как отмечают авторы [7], интенсивность проявления конвективного массопереноса определяется вязкостью непрореагировавшей реакционной массы, находящейся под фронтом.

Цель данной работы — теоретическое исследование гравитационного конвективного массопереноса из зоны реакции в мономерную среду и проверка численными методами некоторых результатов (возможность конвективного массопереноса инициатора, возникновение пульсирующих режимов и др.), полученных в работах [5,6].

### Постановка задачи

Предполагается, что фронтальная полимеризация распространяется вертикально сверху вниз в трубчатом реакторе длиной  $l$ , начало которого определяется условием  $x=0$ , где  $x$  — координата по направлению фронта.

В математической постановке задачи сделаны следующие допущения. Изменение вязкости как в зоне реакции, так и под фронтом в мономерной среде не учитывается. Задается некоторая температура, условно принимаемая равной температуре стеклования полимера, которая характеризует агрегатное состояние полимерной массы и ниже которой конвективный массоперенос не происходит. Коэффициент конвективного массопереноса не зависит от глубины превращения и температуры.

В указанных предположениях уравнения теплопроводности и конвективного массопереноса полимера из зоны реакции в мономерную среду могут быть написаны следующим образом:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\chi}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{cp} W_p - gh_1(T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \mu \frac{\partial V}{\partial x} = V \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + gh_1(P_1 - P_1'), \quad (2)$$

где  $T$  — температура;  $t$  — время;  $\chi = \lambda/cp$ ;  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности;  $c, p$  — теплоемкость и плотность;  $Q$  — тепловой эффект реакции;  $W_p$  — скорость полимеризации;  $g$  — гравитационная постоянная;  $V$  — скорость перемещения полимера за счет конвективного массопереноса;  $h_1$  — коэффициент тепло- и массопереноса полимера из зоны реакции в мономерную среду;  $T_0$  — температура исходной реакционной среды;  $\mu$  — кинематическая вязкость;  $P_1$  и  $P_1'$  — концентрации полимера в зоне

реакции в мономерной среде (куда он перешел вследствие конвективного массопереноса).

Уравнения, описывающие изменения концентрации мономера, инициатора, полимера с учетом конвективного массопереноса полимера и инициатора, могут быть записаны следующим образом :

$$W_p = -\frac{\partial M}{\partial t} = K_p RM$$

$$\frac{dI}{dt} + V \frac{\partial I}{\partial x} = 2K_t I - K_i R^2 - h_2(I - I'), \quad (3)$$

$$V \frac{\partial I'}{\partial x} = h_2(I - I'), \quad (4)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} + V \frac{\partial P}{\partial x} = K_p RM - h_1(P - P'), \quad (5)$$

$$V \frac{\partial P'}{\partial x} = h_1(P - P'), \quad (6)$$

здесь  $M$  — мономер,  $R$  — концентрация макрорадикалов;  $I, P, I', P'$  — концентрации инициатора и полимера в зоне реакции и соответственно перешедших в мономерную среду вследствие конвективного массопереноса;  $h_2$  — коэффициент массопереноса инициатора;  $K_p, K_t, K_i$  — константы скоростей роста, иницирования и обрыва цепей.

В уравнениях (3), (4) специально выделен инициатор  $I$ , чтобы численным экспериментом проверить возможность участия инициатора в конвективном массопереносе для реальных значений констант скоростей  $K_p(T); K_t(T); K_i(T)$  для радикальной полимеризации различных виниловых мономеров: метилметакрилат, стирол, акриловая кислота и др.

К системе дифференциальных уравнений (1)-(6) необходимо добавить начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} t = 0; T(t = 0; x > 0) = T_0; T(t, x = 0) = T_3; \\ M(t = 0, x) = M_0; I(t = 0, x) = I_0; I'(t = 0, x) = 0; \\ P(t = 0, x) = 0; P'(t = 0, x) = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=L} = 0; \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = k(T - T_{ok}); \quad (8)$$

$$h_1 = \begin{cases} 0 & T \leq T_g \\ h_1 & T > T_g \end{cases}; \quad h_2 = \begin{cases} 0 & T \leq T_g \\ h_2 & T > T_g \end{cases}; \quad (9)$$

где  $M_0, I_0$  — начальные концентрации мономера и инициатора;  $l, r$  — длина и радиус реактора,  $k$  — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду;  $T_g$  — температура стеклования полимера.

Система (1)-(9) решалась численно, при этом варьировали константы скоростей, коэффициенты тепло- и массопереноса, коэффициент теплоотдачи в окружающую среду и концентрацию инициатора.

Необходимо отметить, что при сделанных допущениях в постановке задачи результаты решения не претендуют на количественное описание процесса, а носят лишь качественный характер.

### Результаты численного анализа и их обсуждение

На рис.1,а-г приведены характерные стационарные профили для температуры (а), полимера (б) и концентрации инициатора (в) в зоне фронта, имеющего искривленную форму (г). На рис.1,г пунктирными линиями показан конвективный массоперенос. Количество образованного полимера (рис.1,б) соответствует глубине превращения 50%, что на 5-10% выше глубины превращения, достигаемой при высокотемпературной полимеризации метилметакрилата. Более высокая глубина превращения в данном случае связана с наличием конвективных теплопотерь из зоны реакции вследствие как массопереноса, так и теплоотдачи в окружающую среду. Некоторая искривленность фронта (рис.1,г) также связана с теплопотерями в окружающую среду, но в данном случае, поскольку предельная температура волны (по всей поверхности фронта) выше температуры стеклования полимера, то конвективный массоперенос осуществляется по всей поверхности фронта. Численный счет, проведенный для реальных значений предэкспоненциальных множителей и энергии активаций констант скоростей полимеризации метилметакрилата под

действием инициаторов — дициклогексилпероксидикарбоната, пероксида бензоила, пероксида дитретбутила показал, что под фронтом полимеризационной волны отсутствует транспортирующий из зоны реакции в мономерную среду инициатор и что в конвективном массопереносе участвует лишь полимер. Неучастие инициатора в переходе из зоны реакции в мономерную среду обусловлено тем, что при температурах фронта инициатор расходуется за значительно меньшее время, чем сам процесс массопереноса.

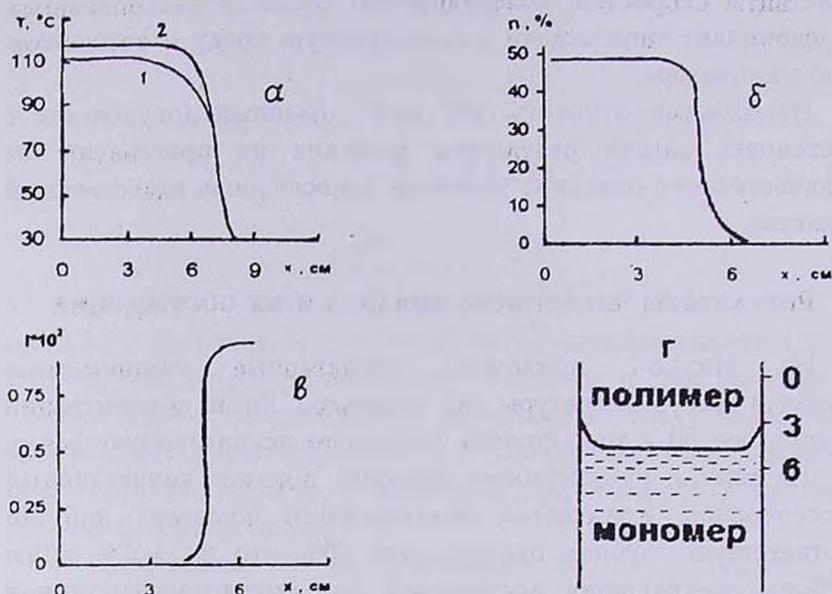


Рис.1. Стационарные профили температуры (а), полимера (б), инициатора (в) и геометрическая форма фронта (г) с конвективным массопереносом по всей поверхности волны:  $l_0=0,01$  моль/л;  $T_0=30^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$ ;  $k=0,3$  см<sup>1</sup>;  $h_1=10^{-3}$  дин·см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>·гр.

Конвективный массоперенос молекул инициатора не наблюдается также и для процессов фронтальной полимеризации стирола, акриловой кислоты и других мономеров. Эти данные качественно подтверждают ранее сделанное предположение [7] о том, что инициатор не может участвовать в конвективном массопереносе. Исходя из полученных результатов дальнейший численный счет проводился без учета конвективного массопереноса инициатора.

Увеличение коэффициента теплоотдачи в окружающую среду приводит к охлаждению периферийной части реактора, где, как видно из рис.2а, кр.2, предельная температура разогрева волны становится ниже температуры стеклования. В данном случае фронт искривляется еще больше, а конвективный массоперенос осуществляется только с центральной части поверхности фронта (рис.2,б). Приближение поверхности фронта (рис.2,б) к началу реактора является результатом уменьшения скорости распространения в периферийной части реактора из-за падения там температуры адиабатического разогрева.

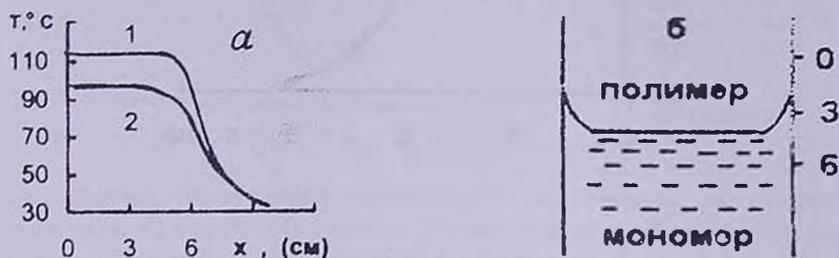


Рис.2. Стационарные профили температур (а), в центре (1) и у стенок (2) реактора и геометрическая форма фронта (б) с конвективным массопереносом из центральной части реактора:  $l_0=0,01$  моль/л;  $T_0=30^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$ ;  $k=0,5$  см<sup>1</sup>;  $h_1=10^{-3}$  дин см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>-гр.

Данные, приведенные на рис.1г и 2б, объясняют результаты авторов [5] и свидетельствуют о том, что форма конвективного массопереноса определяется соотношением скоростей тепловыделения в зоне реакции к теплопотерям, осуществляемым как по теплоотдаче в окружающую среду, так и вследствие конвективного массопереноса горячего полимера в мономерную среду. Отметим, что авторы [5] изменение формы конвективного массопереноса наблюдали при варьировании концентрации инициатора и изменении диаметра реактора.

В условиях осуществления конвективного массопереноса лишь из центральной части реактора численный счет проводился при варьировании коэффициента конвективного массопереноса. Полученные результаты представлены на рис.3 а, а', б, б'. Увеличение коэффициента массопереноса приводит к уменьшению предельной температуры фронта (рис.3а,б') в осевой части реактора, в результате скорость распространения

волны в этой части реактора уменьшается, поэтому постепенно уменьшается искривленность фронта (рис.3а,б). Тепловой режим фронтальной полимеризации, приведенный на рис.4, отличается от представленного на рис.3 тем, что при значениях коэффициента массопереноса  $6 \times 10^{-3}$  дин·см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>·гр и выше происходит потеря устойчивости стационарных тепловых волн.

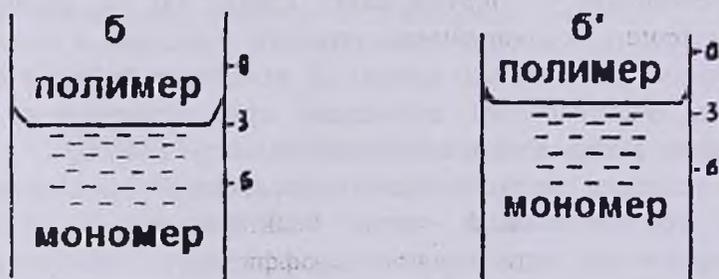
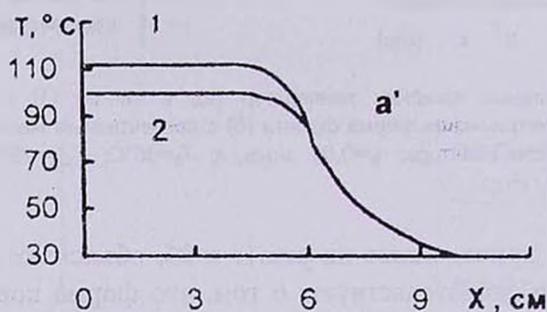
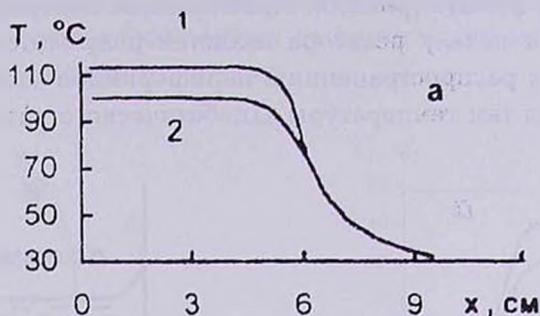


Рис.3. а, а' - профили температур в центре (1) и у стенок (2) реактора; б, б' - геометрическая форма фронта;  $l_0=0,01$  моль/л,  $T_0=30^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$ ;  $k=0,5$  см<sup>3</sup>; а, б -  $h=1 \cdot 10^{-3}$  дин·см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>·гр; а', б' -  $h=3 \cdot 10^{-3}$  дин·см<sup>2</sup>/г<sup>2</sup>·гр.

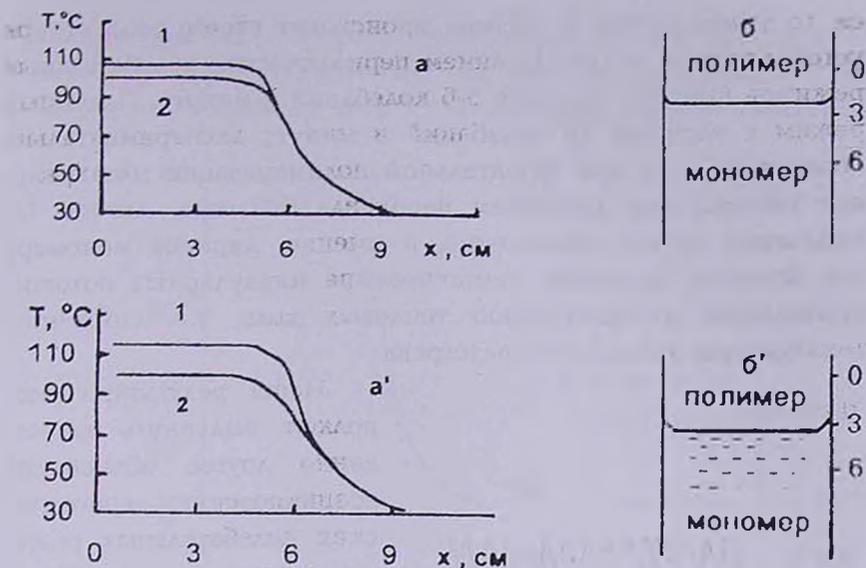


Рис.4. Влияние коэффициента конвективного массопереноса на профили температур (а, а') в центре (1), у стенок (2) реактора и на геометрическую форму фронта (б, б');  $l_0 = 0,01 \text{ моль/л}$ ;  $T_0 = 30^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{окр}} = 25^\circ\text{C}$ ;  $k = 0,5 \text{ см}^1$ ; а, б, а', б' -  $h = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 / \text{з} \cdot \text{гр}$ .

Механизм потери устойчивости заключается в следующем: в какой-то момент времени, как это видно из рис.4а, в осевой части реактора температура также снижается и становится меньше температуры стеклования полимера. В итоге, в этой части реактора на какой-то небольшой отрезок времени, порядка 4-6 с, прекращается конвективный массоперенос (рис.4а), уменьшается скорость распространения, а форма фронта становится практически плоской (рис.4б). Далее, из-за прекращения массопереноса предельная температура разогрева в осевой части реактора растет (рис.4а'), что приводит к увеличению скорости фронта. Когда температура в этой части реактора становится выше температуры стеклования, начинается конвективный массоперенос (рис.4б), усиление которого приводит к теплопотерям и уменьшению температуры волны в осевой части фронта. Чередование двух режимов, когда конвективный массоперенос то прекращается, то возобновляется, приводит к увеличению и уменьшению температуры фронта, поэтому скорость фронта то увеличивает-

ся, то уменьшается. В системе происходит своего рода потеря устойчивости с возникновением периодических колебательных режимов (рис.5) с частотой 5-6 колебаний в минуту. Подобный режим с частотой 10 колебаний в минуту экспериментально обнаружен в [5] при фронтальной полимеризации метакриловой кислоты под действием пероксида бензоила. Авторы [5] выдвигают другое объяснение, а именно, кипение мономера под фронтом вызывает возникновение циркулярных потоков, приводящих к охлаждению тепловых волн, т.е. снижению температуры предельного разогрева.

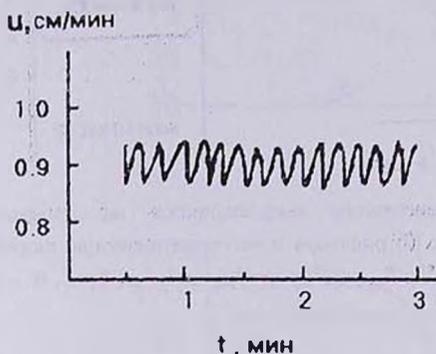


Рис.5. Колебательный режим фронтальной полимеризации.

Наши результаты позволяют выдвинуть качественно другое объяснение возникновению периодических колебательных режимов в процессах фронтальной радикальной полимеризации виниловых мономеров при наличии конвективного массопереноса полимерного расплава из зоны реакции в мономерную среду.

Дальнейшее увеличение коэффициента массопереноса приводит к вырождению фронтальных режимов.

Колебательные режимы достаточно "чувствительны" к начальной концентрации инициатора. При увеличении концентрации инициатора в 1,5 раза происходит полное "гашение" колебательных режимов с установлением стационарного фронтального режима (рис.6) и возобновлением в осевой части фронта постоянно действующего конвективного массопереноса. Подобное изменение теплового режима фронтальной полимеризации, как это видно из рис.6а, связано с увеличением скорости тепловыделения и, следовательно, с повышением температуры фронта. Еще большее увеличение концентрации инициатора приводит к расширению поверхности фронта, откуда осуществляется конвективный массоперенос, а при концентрациях инициатора 0,035 моль/л и более в конвективном массопереносе участвует практически вся поверхность

фронта (рис.2а,б). Площадь поверхности фронта, имеющая температуру выше стеклования, как уже было отмечено, определяется соотношением скоростей тепловыделение – теплопотери.

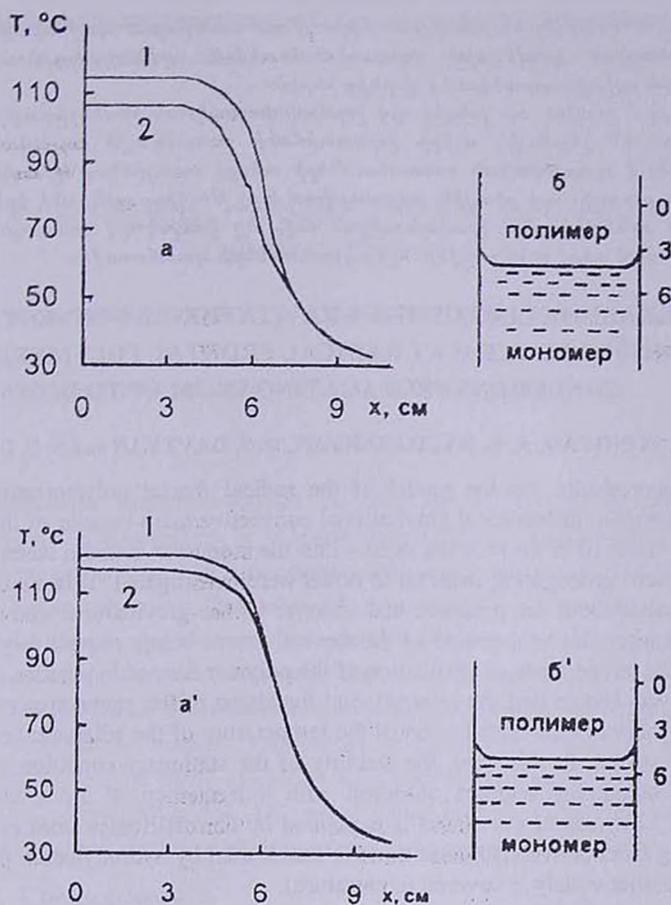


Рис.6. Влияние начальной концентрации инициатора на профили температур (а, а') и на конвективный массоперенос (б, б'):  $T_0=30^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{окр}}=25^\circ\text{C}$ ;  $k=0,5 \text{ см}^{-1}$ ;  $t=6,5 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 / \text{г}^2 \cdot \text{гр}$ ; а, б -  $I_0=0,02 \text{ моль/л}$ , а', б' -  $I_0=0,035 \text{ моль/л}$ ;  $t=6,5 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{см}^2 / \text{г}^2 \cdot \text{гр}$ .

Таким образом, простейшая модель гравитационного конвективного массопереноса, рассмотренная на основе экспериментальных данных [7], с одной стороны, во многом подтверждает представления, развиваемые в [7], а с другой — качественно объясняет ряд результатов, полученных в работе [5].

ԳՐԱՎԻՏԱՑԻՈՆ ԿՈՆՎԵԿՏԻՎ ՄԱՍՍԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՊԱՐՁԵՑՐԱԾ  
ՄՈԴԵԼԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՎԵՐԵՎԻՑ ՆԵՐՔԵՎ ՏԱՐԱԾՎՈՂ  
ՃԱԿԱՏԱՅԻՆ ՌԱԳԻԿԱԼԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ա. Հ. ՏՈՆՈՅԱՆ, Ա. Է. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Դ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ և Ս. Պ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են ունակցիոն տիրույթում առաջացած պոլիմերային հալույթի գրավիտացիոն կոնվեկտիվ մասսափոխանակման օրինաչափությունները, երբ ջերմային ալիքը տարածվում է վերևից ներքև:

Ցույց է տրված, որ կոնվեկտիվ ջերմափոխանակման ինտենսիվությունը և ձևը որոշվում են ջերմային ալիքի ջերաստիճանի շառավղային բաշխվածությունից: Նկատվել է պարբերական տատանումների տեսքի ստացիոնար վիճակի կայունություն կորուստը, որի բնույթը բացատրվում է ոչ թե հիդրոդինամիկ երևույթներով, ինչպես քննարկվում է գրականության մեջ, այլ կոնվեկտիվ մասսափոխանակման հետևանքով տեղի ունեցող ջերմային կորուստների պատճառով:

SIMPLE MODELLING OF THE GRAVITATIONAL CONVECTIVE MASS  
TRANSFER PROCESS AT RADICAL FRONTAL POLYMERISATION  
CONDITIONS PROPAGATING FROM UP TO DOWN

A. O. TONoyAN, A. E. BAGDASARYAN, D. S. DAVTYAN and S. P. DAVTYAN

Theoretically, on the model of the radical frontal polymerisation of vinyl monomers, the influence of gravitational convective mass transfer of the polymeric fluid – obtained in the reaction zone – into the monomer medium when the thermal waves were propagating from up to down were investigated. This simulation takes into account both the presence and absence of the gravitational convective mass transfer when the temperature of the thermal waves being, respectively, above and below the temperature of vitrification of the polymer formed in reaction zone.

It was shown that the intensity and the shape of the convective mass transfer depends upon radial distribution of the temperature of the adiabatic heating of the thermal waves. In this case, the stability of the stationary condition is disrupted, instead oscillating regimes observed with a frequency of 5-6 oscillations per minute. This loss of steadiness is explained by thermal losses from reaction zone resulting from convective mass transfer rather than by hydrodynamic phenomenon (which rather widely is covered in literature).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чечило Н.М., Хвелишвицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // ДАН СССР, 1972, т.204, №4, с.1180.
- [2] Малкин А.Я., Бегишев В.П., Гусева А.Р., Костерев К.Г. // ВМС, 1993, т.36А, с.759.
- [3] Bowden G., Garbey M., Liashenko V.M., Pojman J.A., Solovyov S.F., Taik A., Volpert Vit. A. // J. Phys. Chem., B, 1997, v.101, p.678.
- [4] Чечило Н. М., Ениколопян Н. С. // ДАН СССР, 1976, т.260, с.160.
- [5] Pojman J.A., Greven R., Khan A., West W. // J. Phys. Chem., 1992, v.96, p.7466.
- [6] Nagy P., Pojman J.A. // J. Phys. Chem., 1996, v.100, p.3299.
- [7] Давтян Д.С., Багдасарян А.Э., Тоноян А.О., Карапетян З.А., Давтян С.П. Препринт ГИУА, Черноголовка, 1999.

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.314.2

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО  
ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Т. А. АХНАЗАРЯН и Р. Г. МХИТАРЯН

Институт физико-оптических измерений, Ереван

Поступило 10 III 1999

Исследованы морфологические особенности строения стереорегулярного полиацетилена в зависимости от условий получения и старения полимера в органических средах, в инертной атмосфере, на воздухе, под влиянием ультрафиолетового и гамма излучения. Показано, что при старении на воздухе, а также при воздействии гамма облучения происходит увеличение концентрации дефектов в полимере, что и приводит к изменению его реакционной способности. Обнаружены вторичные и третичные образования, связанные с агломерацией фибрилл, влияющие на качество материала, химические и физические свойства получаемых пленок. УФ облучение слабо влияет на морфологию полиацетилена, при воздействии гамма облучения дозой 100 *мрад* наблюдаются изменения морфологии полимера, разрывы фибрилл и увеличение концентрации  $SP^3$  дефектов.

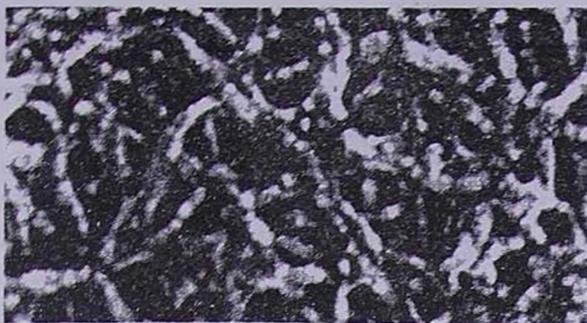
Рис. 4, библиографических ссылок 12.

В многочисленных работах последних лет, посвященных строению полиацетилена (ПА), достаточно подробно исследованы его структурные особенности [1-4]. Показано, что полиацетилен, полученный с помощью металлокомплексных каталитических систем типа Циглера или Латинджерера, в основном обладает фибриллярной морфологией, которая может переходить в глобулярную при модификациях каталитической системы [2,3,5]. Размеры и формы надмолекулярных образований, как правило, сильно зависят от условий синтеза, природы раствори-

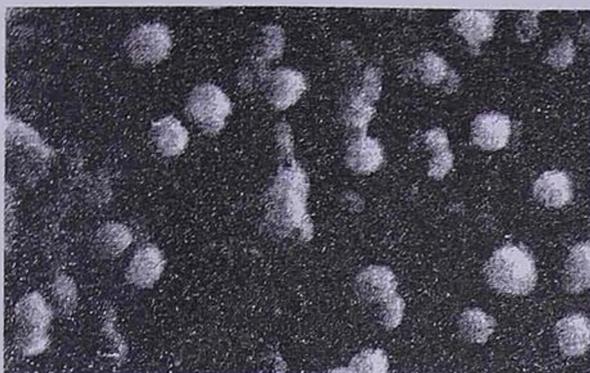
теля, концентрации катализатора, температуры и других факторов [6,7]. Морфология полимера, как показано неоднократно, чрезвычайно важна при формировании пленок, особенно при изготовлении электродов для химических источников тока [8]. Характер вторичных образований, как следует из анализа литературы и результатов наших исследований, значительно влияет на химические, физико-механические и электрофизические свойства ПА. Наблюдаются изменения поглощения электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне, увеличение скорости присоединения электрофильных реагентов, проводимости и т.д. [4,6,9,10].

Целью нашей работы является исследование влияния условий получения ПА, его старения на свойства и морфологические особенности материала и способность к формированию пленок.

Исследование особенностей строения полимера, полученного в присутствии каталитической системы  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$  или  $\text{NiCl}_2\text{-NaBH}_4$ , показало, что в зависимости от температуры синтеза и времени выдержки катализатора в пределах от 50 до  $1200\text{\AA}$  можно регулировать размеры фибрилл. С увеличением времени полимеризации и старения катализатора размер фибрилл возрастает. Более существенные изменения структуры полимера наблюдали при модификации каталитической системы добавкой трифенилфосфина, поливинилбутираля и других сокатализаторов. Увеличение концентрации добавок приводит сначала к деформированию фибрилл, а далее к образованию глобулярной морфологии (рис.1). Указанные модификации каталитической системы не приводят к изменениям, связанным с концентрацией  $\text{SP}^3$  дефектов, обусловленных межмолекулярными сшивками, что подтверждается растворимостью продуктов хлорирования полиацетилена. Однако скорость окисления полимерной пленки глобулярной морфологии на воздухе значительно ниже. При подробном исследовании строения ПА с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено распределение фибрилл по диаметру, а при увеличении до  $1,5 \cdot 10^5$  раз — удалось обнаружить некоторые структурные неоднородности в единичных фибриллах (рис.2), что, по-видимому, связано с присутствием более плотных кристаллических областей.



а



б



в

Рис.1. Трансформация фибриллярной морфологии полиацетилена в глобулярную. Каталитическая система: а, б —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{NaBH}_4$ -поливинилбутираль : в —  $\text{NiCl}_2$ - $\text{NaBH}_4$ -трифенилфосфин; увеличение  $2 \times 10^4$ .



Рис.2. Строение единичной фибриллы полиацетилена; увеличение  $15 \times 10^4$ .

Эти результаты согласуются с наличием кристаллитов в ПА, размер которых, по данным рентгеноструктурных исследований, находится в пределах 50-130Å для полимеров, полученных в различных средах [6]. Было также обнаружено, что стереорегулярный ПА, полученный в этаноле при концентрации катализатора  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-NaBH}_4$   $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л имеет средний размер фибрилл 200-300Å. При выдержке полимера в реакционной среде в течение месяца образуются более сложные "третичные" структуры, в которых фибриллы расположены упорядоченно в пространственных образованиях типа сферолитов размером порядка  $3 \cdot 10^3$  Å (рис.3). При этом наблюдали частичное восстановление СН групп. При продолжительном старении суспензии полимера в инертной среде происходит дальнейшая агломерация сферолитов с появлением крупных жгутообразных структур размером  $2-4 \cdot 10^4$  Å (рис.4) с незначительным увеличением концевых фрагментов фибрилл, что указывает на уменьшение длины фибрилл. Эти изменения, как было установлено, приводят к ухудшению качества пленок ПА и

Эти результаты согласуются с наличием кристаллитов в ПА, размер которых, по данным рентгеноструктурных исследований, находится в пределах 50-130Å для полимеров, полученных в различных средах [6]. Было также обнаружено, что стереорегулярный ПА, полученный в этаноле при концентрации катализатора



Рис.3. Упорядоченные образования фибрилл полиацетилена; увеличение  $15 \times 10^3$ .

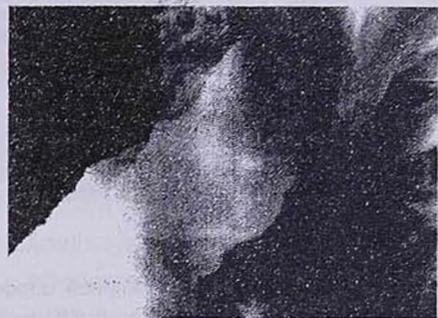


Рис.4. Жгутообразные структуры полиацетилена, полученные после старения геля; увеличение  $10^3$ .

вливают на химические свойства полимера, в частности, падает скорость присоединения электрофильных реагентов галогенов, окислов азота и серы [10-12]. Изменение морфологии ПА особенно заметно влияет на скорость и обратимость окислительно-восстановительных процессов пленочных электродов. Диспергирование суспензии ПА механической мешалкой со скоростью до 1000 оборотов в минуту приводит к уменьшению размеров этих агломератов. С увеличением времени диспергирования размеры полученных частиц можно довести до  $10^{-4}$  см. Обработка суспензии ультразвуком в течение 30-60 мин частотой 35 кГц мощностью 0,1 Вт/см разрушает агломераты до размеров сферолитов или фибрилл, в зависимости от времени воздействия, что позволяет формировать гладкие пленки высокого качества. При этом изменений размеров фибрилл и увеличения концентрации  $SP^3$  дефектов не наблюдается. Исходя из этих результатов можно предположить, что при механическом диспергировании суспензии полимера дополнительных дефектов, связанных с деформацией макромолекул, не образуется. Более крупные образования со средним размером частиц порядка  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  см обнаружены в выдержанных (порядка шести месяцев) суспензиях ПА методом лазерной дифрактометрии. Эти, а также выдержанные на воздухе полимеры методом механического диспергирования не удается восстановить, они теряют свои механические свойства, становятся хрупкими, из них не удается формировать пленки. Кратковременное, до нескольких часов УФ облучение полимера в инертной атмосфере не влияет на морфологию пленок. В присутствии воздуха увеличивается скорость окисления ПА, а увеличение времени облучения приводит к агломерации фибрилл. Слабые изменения свойств пленок и гелей проявляются при воздействии малых доз гамма-облучения, до 5 мрад. При воздействии дозой более 100 мрад наблюдались множественные разрывы, некоторые утолщения фибрилл и коагуляция гелей. При этом обнаружено образование межмолекулярных сшивок, что подтверждается увеличением доли нерастворимого полимера в хлорированных образцах до 60%, концентрации  $SP^3$  дефектов, по данным ЯМР, достигает 10 мол. %.

Таким образом, подробные исследования особенностей строения пленок и гелей ПА позволили обнаружить неоднород-

ности строения фибрилл, их деформации при модификации каталитической системы и переход к глобулярной структуре. Обнаружены упорядоченные образования фибрилл — сферолиты и более крупные — жгутообразные структуры. При длительной выдержке гелей полимера происходит дальнейшее укрупнение агломератов, что приводит к ухудшению свойств при формировании пленок. Механические воздействия-гомогенизация гелей в основном разрушают эти образования и позволяют формировать качественные пленки. Если УФ облучение слабо влияет на морфологию ПА, то гамма-облучение разрушает фибриллы и приводит к необратимым изменениям. Понимание и регулирование процессов надмолекулярных превращений позволит получать пленки с воспроизводимыми электрофизическими и механическими характеристиками, мембраны с заданными параметрами проницаемости пор и регулировать химическую активность стереорегулярного полиацетилена.

### Экспериментальная часть

Полимеризацию ацетилена проводили в инертной среде в растворе диметилформамида и этанола. Концентрация: ацетилена — 3,5 г/л;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NiCl}_2$   $0,3-4,2 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $\text{NaBH}_4$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л<sup>-3</sup> [7]. Электронно-микроскопические исследования пленок и гелей проводили на микроскопах JMS-35C "JEOL" и "ЭМВ-100". Обработку ультразвуком проводили на установке "УЗДН 42", частота 35 кГц.

### ՄՏԵՐԵՈՎԱՆՈՆԱՎՈՐ ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Ա. ՄԱՏԻԹՅԱՆ, Տ. Լ. ՀԱԽԱՉԱՐՅԱՆ և Ռ. Գ. ՄԽԹԱՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված են ստերեոկանոնավոր պոլիացետիլոնի մորֆոլոգիական առանձնահատկությունները՝ կախված նրանց ստացման պայմաններից և իներտ միջավայրում ու օդում պոլիմերի սուսպենզիայի ձեռացումից, ինչպես նաև ուլտրամանուկազույն և զամա ճառագայթման ազդեցությունից: Հայտնաբերվել են ֆիբրիլների ազդեցությամբ պայմանավորված երկրորդական ու երրորդական գոյացումներ, որոնք ազդում են նյութի որակի և թաղանթների քիմիական ու ֆիզիկական հատկությունների վրա: 100 մուսդ զամա ճառագայթման ազդեցության տակ պոլիմերի մորֆոլոգիայի մեջ նկատվում են անվերադարձ փոփոխություններ, իսկ  $sp^3$  դեֆեկտների խտությունն ավելանում է:

# STRUCTURAL FEATURES OF STEREOREGULAR POLYACETYLENE

A. A. MATNISHYAN, T. L. AKHNAZARYAN and R. G. MKHITARYAN

The morphological features of stereoregular polyacetylene are investigated in dependence with the conditions of its synthesis, fatiguing of the polymer's suspension in inert environment and atmosphere, also under ultraviolet and gamma radiation. There have been identified secondary and tertiary formations due to fibrilla agglomeration, affecting the quality, chemical and physical properties of the membranes obtained. Permanent changes in the polymer's morphology and an increase in  $sp^3$  defect concentration have been observed at 100 *mr*ad gamma irradiation.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Rolland M., Abadie M.J., Cadene M.* // Rev.Phys.Appl., 1984, v.19, №3, p.187.
- [2] *Chien J.C., Yamashita and oth.* // Nature, 1982, v.299, p.608.
- [3] *White D., Bott D.C., Weatherhead R.H.* // Polymer., 1983, v.24, №7, p.805.
- [4] *Naarvann H.* // Synth.Met., 1987, v.17, №1-3, p.223.
- [5] *Зурабян Н.Ж., Кобрянский В.М., Нагапетян Т.О., Мовсисян Э.А., Матнишян А.А.* // Арм.хим.ж., 1988, т.41, №8, с.506.
- [6] *Wegner G.* // IUPAC 32nd Int.Symp.Macromol.Kyoto, 1988, p.20.
- [7] *Боков Ю.С., Еникополян Н.С., Матнишян А.А.* // А.С. №1122186, от 1.08.1984.
- [8] *Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.С.* // Арм.хим.ж., 1988, т.41, №8, с.501.
- [9] *Матнишян А.А.* // Отчет АФ ИРЕА №01.88.0080799. Ереван, 1988.
- [10] *Matnishyan H.A.* // Polymer Science, B.1995, v.37, №11-12, p.570.
- [11] *Matnishyan H.A., Grigoryan L.S.* // J. of Molecular Electronics, 1989, v.5, p.57.
- [12] *Кобрянский В.М., Зурабян Н.Ж., Нагапетян Т.О., Матнишян А.А.* // Высокомолек. соед., 1989, т.30, №1, с.10.

НАКОПЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ В СИСТЕМАХ ТИПА  $[MeO-Me_1]$   
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

В. Г. МАРТИРОСЯН, Т. А. КОСТАНЫАН и А. Р. ТОРОСЯН

Институт общей и неорганической химии  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Сделана попытка выявления общих закономерностей в кинетике твердофазных окислительно-восстановительных реакций, протекающих под воздействием механической энергии и сопровождающихся взрывом.

Установлено, что взрывная кинетика взаимодействия реагентов в системах типа  $[MeO-Me_1]$  в этих условиях связана с накоплением части передаваемой извне механической энергии в виде внутренней энергии системы и последующей ее релаксацией.

Рис. 1, библиографических ссылок 6.

Известно [1-3], что под импульсивным механическим воздействием (ИМВ) в вибротельнице некоторые твердофазные реакции протекают с аномально высокой скоростью и сопровождаются взрывом. Нами впервые была осуществлена взрывная твердофазная реакция восстановления металла из оксида под воздействием механической энергии [2]. Было установлено, что в результате механической обработки систем типа  $[MeO-Me_1]$  ( $MeO$  — оксид восстанавливаемого металла,  $Me_1$  — металл-восстановитель) физико-химические свойства механически обработанной и исходной смесей резко различаются: уменьшаются температура воспламенения  $T_v$  (от 1100 до 450 К) и энергия активации химической реакции, на несколько

порядков увеличивается скорость горения  $V_r$  (от  $10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^3$  м/с) [3]. Так как все исследуемые реакции имеют высокую энтальпию взаимодействия ( $\Delta H = 600-1200$  кДж/моль), за счет происходящих изменений в значениях  $T_b$  и  $V_r$  через определенное время механической обработки происходит самовоспламенение и детонация реакционной смеси. Механизмы, приводящие систему в активированное состояние ( $T_b \sim 450$  К,  $V_r \sim 10^3$  м/с), еще полностью не выявлены. Однако исследования дериватограмм вышеуказанных систем позволяют нам предположить, что механизм взаимодействия компонентов во всех этих системах одинаков и связан с накоплением в них и релаксацией определенного количества механической энергии.

Целью настоящей работы является попытка обобщения кинетики протекания взрывных твердофазных реакций в системах типа  $[MeO-Me_1]$  и качественной оценки накопленной энергии.

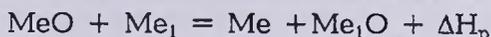
### Экспериментальная часть

В качестве восстанавливающихся оксидов были использованы оксиды меди, свинца, вольфрама и молибдена квалификации "ч.д.а.", а в качестве металлов-восстановителей — порошки алюминия и магния квалификации "ч" с размерами частиц 1-50 мкм. Стехиометрическая смесь в количестве 5 г засыпалась в барабан вибрационной мельницы объемом 200 мл, заполненный на 2/3 стальными шарами диаметром 8 мм. Механическая обработка реакционной смеси проводилась при частоте колебаний 25 Гц и амплитуде 4 мм. Учитывая, что при вышеописанных условиях через определенное для данной системы время обработки  $\tau_{кр}$  (критическое время обработки), определяемое для каждой системы экспериментально, происходит взрыв, реакционная смесь в каждом конкретном случае обрабатывалась в течение промежутка времени  $\tau < \tau_{кр}$  и извлекалась из вибромельницы в активированном состоянии непосредственно перед взрывом. Как исходные, так и активированные смеси данной системы исследовались методом дифференциально-термического анализа (ДТА). Дериватографические исследования проводились на дериватографе типа

"Q-1500 °C" (MOM-Budapest) в атмосфере азота, с навеской образца 400 мг и со скоростью нагрева 5°С/мин.

## Результаты и обсуждение

На основании проведенных ранее ДТА исследований систем типа [MeO-Me<sub>1</sub>] [3,4] на рисунке приведены обобщенные кривые зависимости изменения энергии от температуры для исходной (а) и активированной (б) смесей. Как видно из рисунка (а), во всех рассмотренных нами системах между компонентами реакционной смеси, не подвергшейся механической обработке, до определенной температуры T<sub>p</sub> — большей температуры плавления металла-восстановителя (660°С), не происходит химического взаимодействия. Эндотермический пик с энергией ΔH<sub>пл</sub> соответствует плавлению металла-восстановителя (T = T<sub>пл</sub>) и одновременно служит мерой оценки термических эффектов реакций. Экзотермический пик с энергией ΔH<sub>p</sub> описывает окислительно-восстановительную реакцию, протекающую по схеме:



Такой ход реакции для всех рассмотренных систем подтверждается методом рентгенофазового анализа [4-6].

На рисунке (б) приведена ДТА кривая для тех же систем после механической обработки. Взаимодействие между компонентами реакционной смеси в этом случае наблюдается уже при температурах T<sub>1</sub> (200°-300°С) гораздо низких, чем температура плавления металла-восстановителя, на что указывает экзотермический эффект (ΔQ<sub>1</sub>). Исходя из предыдущих исследований подобных систем [2-6] можно утверждать, что механическая обработка приводит систему к напряженному состоянию. Резкий экзотермический эффект (ΔQ<sub>2</sub>) характеризует процесс взаимодействия основной части смеси, сопровождающийся релаксацией накопленной энергии. Выделение же энергии ΔQ<sub>3</sub> является следствием реакции между недостаточно активированными частицами реакционной смеси, на наличие которых указывает также слабый сигнал эндотермического пика плавления металла-восстановителя.

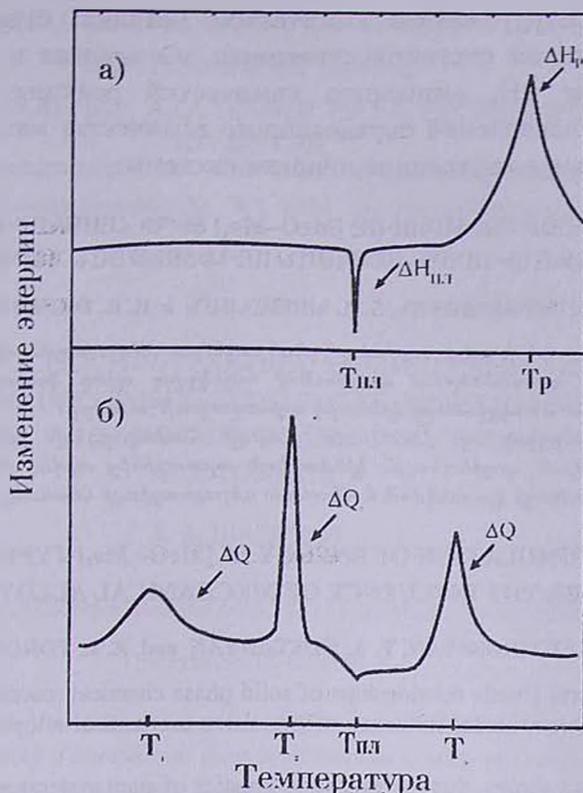


Рис. Обобщенные ДТА кривые систем типа  $[MeO-Me_1]$  для исходной (а) и активированной (б) реакционных смесей.

Как уже отмечалось, качественную оценку (с точностью до 10%) энергетических эффектов реакции исходных и активированных систем можно проводить, используя эндотермический пик плавления металла-восстановителя ( $\Delta H_{пл}$ ), т.к. энергия  $\Delta H_{пл}$  для определенного количества данного металла является известной величиной. Оцененная таким образом суммарная  $\Delta Q$  энергия, выделившаяся при взаимодействии компонентов активированной системы в 1,5-2 раза, превосходит  $\Delta H_p$  энергию реакции системы, не подвергшейся механической обработке

$$\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3 = \Delta Q > \Delta H_p$$

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы: а) механическая обработка реакционной смеси значительно снижает энергию активации и, следовательно-

но, температуру начала химической реакции; б) выделенная активированной системой суммарная  $\Delta Q$  энергия в 1,5-2 раза превосходит  $\Delta H_p$  энтальпию химической реакции, что указывает на накопление определенного количества механической энергии в виде внутренней энергии системы.

### ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ԿՈՒՏԱԿՈՒՄՔ [MeO–Me<sub>1</sub>] ՏԻՊԻ ՀԱՍԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ ՄԵԽԱՆԻԿԱԿԱՆ ՄՇԱԿՄԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՆԵՐՔՈՒ

Վ. Գ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Տ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Ռ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ

Այնատանքում փորձ է արված ընդհանրացնելու իմպուլսային մեխանիկական ազդեցության պայմաններում պայթուցով ուղեկցվող պինդ ֆազային օքսիդավերականգնման ռեակցիաների կինետիկ օրինաչափությունները:

Ցույց է արված, որ [MeO–Me<sub>1</sub>] տիպի համակարգերի կոմպոնենտների փոխազդեցության պայթուցային կինետիկան արտաքինից տրվող մեխանիկական էներգիայի մասնակի կուտակման և հետագա ռելաքսացիայի հետևանք է:

### THE ACCUMULATION OF ENERGY IN [MeO– Me<sub>1</sub>] TYPE SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF MECHANICAL ALLOYING

V. G. MARTIROSSYAN, T. A. KOSTANYAN and A. R. TOROSSYAN

The general kinetic relationships of solid phase chemical reactions having an explosive character under influence of impulsive mechanical alloying (IMA) are investigated.

It has been shown, that the explosive kinetics of such systems as [MeO–Me<sub>1</sub>] under IMA conditions is connected with the accumulation of a part of mechanical energy and its further relaxation.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Rusanov V., Chakurov C. // J.of Solid State Chemistry, 1989, v.79, №2, p.181
- [2] Danelian N.G., Janazian S.K., Melnichenko V.V., Yenikalopian N.S. // Modern Phys. Letters B, 1991, v.5, №19, p.1301.
- [3] Danelian N.G., Melnichenko V.V., Janazian S.K., Yenikalopian N.S. Reports at the XI All Union Symposium on Mechenachemistry and Mechanoemission of Solid Bodies.Chernigov, September 1990, v.1, p.45
- [4] Torossyan A.R., Martirossyan V.G., Karakhanyan S.S. // Int.Journ.of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1998, v.7, №1, p.87.
- [5] Danelian N.G., Janazian S.K., Melnichenko V.V. // Modern Physics Letters B, 1991, v.5, №20, p.1355.
- [6] Костаян Т.А., Торосян А.Р., Мартиросян В.Г. // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №1, с.80.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ  
В ДЕФОРМИРУЕМЫХ СРЕДАХ ПРИ РЕЛАКСАЦИИ  
ПОСЛЕДНИХ ИЗ ДЕФОРМИРОВАННО-НАПРЯЖЕННОГО  
СОСТОЯНИЯ

А. А. ШАГИНЯН

Институт прикладных проблем физики НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Показано, что под воздействием одноосного сжатия за счет упругой деформации вещества и наковальни возможна накачка в вещество потенциальной энергии, соизмеримой по величине с энергией решетки или химических связей в молекуле с переходом последних в деформированно-напряженное состояние, создающим условия для протекания химических реакций в упругой волне разгрузки.

Рис. 3, библиографических ссылок 8.

Имеющиеся представления по теории химических реакций показывают, что, независимо от агрегатного состояния вещества, необходимым условием для протекания химической реакции является накачка потенциальной энергии в решетку или молекулу с переходом их в потенциально-напряженное состояние и дальнейшая релаксация.

Рассмотрим нетрадиционные способы накачки потенциальной энергии в вещество (в том числе в молекулу).

Потенциальную энергию кристаллической решетки или молекулы можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{\text{кр}} &= f(a_1, a_2, \dots, a_i; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i) \\ E_{\text{мол}} &= f(r_1, r_2, \dots, r_i; \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $a_1, a_2, \dots, a_i$  — межузловые расстояния и  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i$  — углы между ними;  $r_1, r_2, \dots, r_i$  — расстояния между центрами атомов молекулы, соединенных химическими связями и  $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i$  — валентные углы в молекуле.

Равновесному состоянию соответствуют значения:  $a_{01}, a_{02}, \dots, a_{0i}$ ;  $\theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0i}$  и  $r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0i}$ ;  $\varphi_{01}, \varphi_{02}, \dots, \varphi_{0i}$ . Естественно полагать, что переход вещества или молекулы из равновесного в потенциально-напряженное состояние возможен при стационарном или динамическом изменении величин  $a_i, \theta_i, r_i, \varphi_i$ . При этом потенциальная энергия, приобретаемая кристаллической решеткой или молекулой, будет иметь вид:

$$\Delta E_{\text{кр}} = f(a_1, a_2, \dots, a_i; \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_i) - f(a_{01}, a_{02}, \dots, a_{0i}; \theta_{01}, \theta_{02}, \dots, \theta_{0i})$$

$$\Delta E_{\text{мол}} = f(r_1, r_2, \dots, r_i; \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_i) - f(r_{01}, r_{02}, \dots, r_{0i}; \varphi_{01}, \varphi_{02}, \dots, \varphi_{0i}). \quad (2)$$

Известно, что потенциальная энергия взаимодействия между парой незаряженных атомов или молекул в зависимости от межатомных или межмолекулярных расстояний описывается кривой (рис.1). Левая, крутая часть кривой обусловлена силами отталкивания частиц на малых расстояниях, а правая, пологая часть — силами притяжения. Любые отклонения межатомного

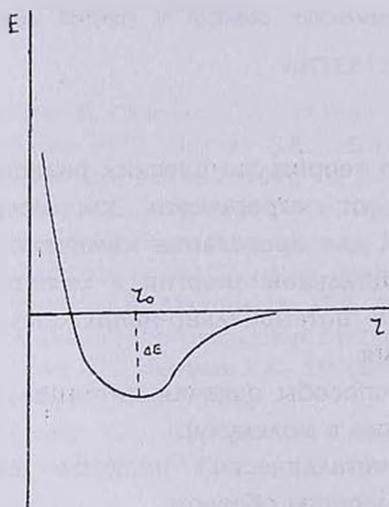


Рис.1. Общий вид зависимости энергии взаимодействия атомов (или молекул) в веществе.

(или межмолекулярного) расстояния от равновесного ( $a_0$  или  $r_0$ ) приведут к увеличению потенциальной энергии вещества. При этом энергия, необходимая для разрушения решетки или молекулы, соответствует энергетическому барьеру ( $\Delta E$ ).

Известно, что малое отклонение атомов или молекул от положения равновесия при дальнейшей их релаксации приводят к возникновению малых гармонических колебаний.

Как видно из рисунка,

значительные отклонения атомов и молекул от положения равновесия должны вызвать следующие эффекты:

а) увеличение  $r$  в конечном счете приведет к отрыву атомов или молекул, к разрушению решетки, а при релаксации — к возникновению упругой волны сжатия;

б) уменьшение  $r$  приведет к накоплению в веществе упругой энергии, которая при релаксации должна приводить к возникновению упругой волны расширения вещества.

Во втором случае, если энергия упругой деформации ( $E_{уд}$ ) больше энергии решетки ( $\Delta E_{реш}$ ):  $E_{уд} > \Delta E_{реш}$ , то можно полагать, что при релаксации произойдет разрушение решетки. Если  $E_{уд}$  больше энергии активации химической реакции, то, по всей вероятности, при релаксации будет иметь место химическое превращение вещества.

Попробуем выяснить возможные значения накачиваемой в вещество энергии при одноосном сжатии последнего.

Энергию взаимодействия частиц (атомов или молекул) в одном моле вещества можно представить следующим образом:

$$U = U_- + U_+ \\ U = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{A}{r^\alpha} - \frac{B}{r^\beta} \right) \quad (3)$$

где  $U_- = N_A B / 2r^\beta$  — энергия отталкивания,  $U_+ = -N_A A / 2r^\alpha$  — энергия притяжения между атомами или молекулами,  $A$  и  $B$  — постоянные, характеризующие данное вещество, а  $\alpha$  и  $\beta$  ( $\beta > \alpha$ ) — типы взаимодействия,  $N_A$  — число Авогадро,  $r$  — межатомное или межмолекулярное расстояние в веществе. При ван-дерваальсовых взаимодействиях  $\alpha = 6$ ;  $\beta = 12$ . При ионных взаимодействиях  $\alpha = 1$ ;  $\beta = 9$  [1].

При минимизации функции (3) по  $r$  для точки минимума с  $r = r_0$  получим:

$$\frac{dU}{dr} = 0; \quad \frac{B}{A} = \frac{\alpha}{\beta} r_0^{\beta-\alpha} \quad (4)$$

Подставив  $B$  из (4) в (3), будем иметь:

$$U = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{1}{r^\alpha} - \frac{\alpha}{\beta} \frac{r_0^{\beta-\alpha}}{r^\beta} \right) \quad (5)$$

Для сил взаимодействия между атомами или молекулами из (5) получим:

$$F = -\frac{dU}{dr} = -\frac{N_A}{2} \left( \frac{1}{r^{\alpha+1}} - \frac{r_0^{\beta-\alpha}}{r^{\beta+1}} \right) \quad (6)$$

Работа, выполняемая внутренними силами  $F$  при сжатии одного моля вещества, будет:

$$W = \int_{r_0}^r F dr = U(r) - U(r_0) \quad (7)$$

Подставляя значения  $U$  из уравнения (5) в (7), получим:

$$W = N_A / 2A \left( \frac{\alpha r_0^{\beta-\alpha}}{\beta r^\beta} - \frac{1}{r^\alpha} + \frac{\beta-\alpha}{\beta} \frac{1}{r_0^\alpha} \right) \quad (8)$$

С другой стороны, из закона сохранения энергии следует, что при сжатии вещества работа, выполняемая внутренними силами, должна равняться работе, выполняемой внешним давлением ( $P$ ):

$$W = \int_{V_0}^V P dV, \quad (9)$$

где  $V_0$  и  $V$  — объем вещества при отсутствии ( $P=0$ ) и при наличии давления  $P$ .

Так как в начале процесса внешнее давление отсутствует ( $P=0$ ), а в конце равняется  $-P$ , то в среднем из (9) получим:

$$W = \frac{P}{2} \Delta V, \quad (10)$$

где  $\Delta V = V_0 - V$  — уменьшение объема вещества под воздействием среднего давления  $P/2$ .

Так как внешнее давление одноосное, то для кристалла будем иметь:

$$\Delta V = N_A / 2r_0^2 (r_0 - r) \quad (11)$$

Подставляя  $\Delta V$  из (11) в (10), получим:

$$W = N_A \frac{P}{4} r_0^2 (r_0 - r) \quad (12)$$

Приравнивая (8) и (12), получим алгебраическое трансцендентное уравнение, связывающее изменение расстояния между атомами или молекулами в кристалле (от  $r_0$  до  $r$ ) с внешним давлением:

$$\frac{P}{2} r_0^2 (r_0 - r) = A \left( \frac{\alpha r_0^{\beta-\alpha}}{\beta r^\beta} - \frac{1}{r^\alpha} + \frac{\beta-\alpha}{\beta} \frac{1}{r_0^\alpha} \right) \quad (13)$$

Для получения аналитического вида зависимости  $r_0-r$  от  $P$ , силу межатомного или межмолекулярного взаимодействия ( $F$ ) разложим в ряд Тейлора по  $r_0-r$ :

$$E(r) = F(r_0) + \left( \frac{dF}{dr} \right)_{r_0} (r_0 - r) + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2 F}{dr^2} \right)_{r_0} (r_0 - r)^2 + \dots \quad (14)$$

Из уравнения (6) для  $F(r_0)$ ,  $(dF/dr)_{r_0}$  и  $(d^2 F/dr^2)_{r_0}$  получим:

$$F(r_0) = 0$$

$$\left( \frac{dF}{dr} \right)_{r_0} = -\alpha A \frac{\beta - \alpha}{r_0^{\alpha+2}} \frac{N_A}{2} \quad (15)$$

$$\left( \frac{d^2 F}{dr^2} \right)_{r_0} = \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} [(\beta+1)(\beta+2) - (\alpha+1)(\alpha+2)] N_A / 2$$

Подставляя значения  $F(r_0)$ ,  $(dF/dr)_{r_0}$  и  $(d^2 F/dr^2)_{r_0}$  из (15) в (14), будем иметь:

$$F(r) = 0 + \alpha(\beta - \alpha) \frac{N_A}{2} \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} \frac{N_A}{2} \times$$

$$\times [(\beta+1)(\beta+2) - (\alpha+1)(\alpha+2)] (r_0 - r)^2 + \dots \quad (16)$$

В первых двух приближениях при малых и больших отклонениях  $r$  от  $r_0$  получим:

$$F(r) = \alpha(\beta - \alpha) \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} \frac{N_A}{2} A \quad (17)$$

$$F(r) = \alpha(\beta - \alpha)A \frac{r_0 - r}{r_0^{\alpha+2}} + \frac{1}{2} \frac{\alpha A}{r_0^{\alpha+3}} \times \\ \times [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)](r_0 - r)^2 \quad (18)$$

Подставляя  $F(r)$  из (17) и (18) в (7) и приравнявая к (12) для зависимости  $r_0 - r$  от  $P$  в первых двух приближениях, получим соответственно:

$$r_0 - r = \frac{Pr_0^{\alpha+4}}{\alpha(\beta - \alpha)A} \quad (19)$$

$$r_0 - r = \frac{3r_0(\beta - \alpha)}{(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)} \times \\ \times \left\{ \sqrt{1 + \frac{4r_0^{\alpha+3}P}{3A\alpha(\beta - \alpha)} [(\beta + 1)(\beta + 2) - (\alpha + 1)(\alpha + 2)]} - 1 \right\} \quad (20)$$

Подставляя значения  $r$  из (19) и (20) в (5), получим зависимость накачиваемой в вещество потенциальной энергии от давления одноосного сжатия вещества.

Как известно [2], при сильном сжатии конденсированных тел в них, даже в отсутствие нагрева, развивается колоссальное внутреннее давление только за счет отталкивания атомов или молекул. Такое давление нетеплового происхождения, совершенно не свойственно газам, и должно определять основные особенности протекания химических процессов в сильно сжатых твердых и жидких телах при их релаксации. В этом смысле процессы, протекающие при релаксации предварительно сжатых конденсированных тел, должны быть схожими с процессами, протекающими в них при их сжатии и разгрузке ударными волнами.

Известно, что при сжатии конденсированных тел ударными волнами [2] с амплитудой в сотни тысяч баров и ниже происходит упругое "холодное" сжатие вещества, т.е. изменение температуры тела не происходит, в то время как при сжатии ударными волнами с очень большой амплитудой (миллионы бар) происходит сильный разогрев вещества.

В первом случае внутренняя энергия, приобретаемая веществом, затрачивается на преодоление сил отталкивания

атомов или молекул и сосредотачивается в виде потенциальной упругой энергии.

Рассмотрим случай давлений, приводящих к упругому холодному сжатию вещества.

В качестве примера рассмотрим вещества, в которых имеют место ван-дерваальсовы взаимодействия атомов типа  $C...C$ ;  $CH_n...CH_n$ ;  $S...S$ ;  $N...N$ . Потенциальную энергию вещества вычислим при помощи формул (5), (19) и (20). Энергия межатомных (или межмолекулярных) взаимодействий в этих веществах будет характеризоваться параметрами:  $\alpha = 6$ ,  $\beta = 12$ ,  $A_{C...C} = 95$ ;  $A_{CH_n...CH_n} = 5069$ ;  $A_{S...S} = 109$ ;  $A_{N...N} = 228$  ккал $\text{\AA}^6$ /моль;  $r_{0C...C} = 4,1$ ;  $r_{0CH_n...CH_n} = 4,2$ ;  $r_{0S...S} = 3,8$ ;  $r_{0N...N} = 3,3$   $\text{\AA}$  [3].

Рассмотрим также вещества с взаимодействиями типа:  $N...O$ ;  $CH_n...O$ ;  $S...O$ ;  $N...H$ ;  $H...S$ .

Значения параметра  $A$  для указанных взаимодействий определяли при помощи используемого при таких случаях правила:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (21)$$

где  $A_{ii}$  и  $A_{jj}$  — параметры, характеризующие ван-дерваальсовы взаимодействия между одинаковыми частицами  $i...i$ ;  $j...j$ .

Из (21), используя соответствующие значения  $A$  для взаимодействий для  $N...N$ ;  $CH_n...CH_n$ ;  $O...O$ ;  $S...S$ ;  $H...H$ , получим:  $A_{CH_n...O} = 911,8$ ;  $A_{CH_n...S} = 743,3$ ;  $A_{N...H} = 84$ ;  $A_{N...O} = 193,4$ ;  $A_{H...S} = 58,5$ ;  $A_{S...O} = 133,4$  ккал $\text{\AA}^6$ /моль.

Из условия минимума функции  $U(r)$  (5) получим также равновесные значения расстояний между указанными атомами или группами атомов:  $r_{0CH_n...O} = 3,5$ ;  $r_{0CH_n...S} = 4,8$ ;  $r_{0N...H} = 2,8$ ;  $r_{0N...O} = 3,5$ ;  $r_{0H...S} = 3,7$ ;  $r_{0S...O} = 4,1$   $\text{\AA}$ .

Рассмотрим также ионный кристалл  $NaCl$ , для которого:  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 9$ ,  $A = 0,2905 e^2$ ,  $r_0 = 2,2$   $\text{\AA}$  [1].

С использованием указанных параметров из формул (5); (19); (20) получим зависимость накачиваемой в вещество потенциальной энергии от давления одноосного сжатия (рис.2).

Как видим, эта энергия недостаточна для разрыва химических связей.

С другой стороны, потенциальная энергия упругой деформации наковальни объема  $V$  имеет вид [4]:

$$U_{\text{нак}} = 3(1-2\mu)P^2V/2E \quad (22)$$

где  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $E$  — коэффициент упругости наковальни. Для стали:  $\mu = 0,28$ ;  $E = 21 \cdot 10^5 \text{ кгс/см}^2$ .

Естественно полагать, что при разгрузке потенциальная энергия деформации наковальни перейдет в вещество через упругую волну расширения. Следовательно, полная потенциальная энергия вещества станет равной  $U = U_{\text{мол}} + U_{\text{нак}}$ .

На рис.2 представлена также зависимость полной потенциальной энергии вещества ( $U$ ) от давления при объеме наковальни, равной  $V = 200 \text{ см}^3$ , и количестве вещества 0,1 моля.

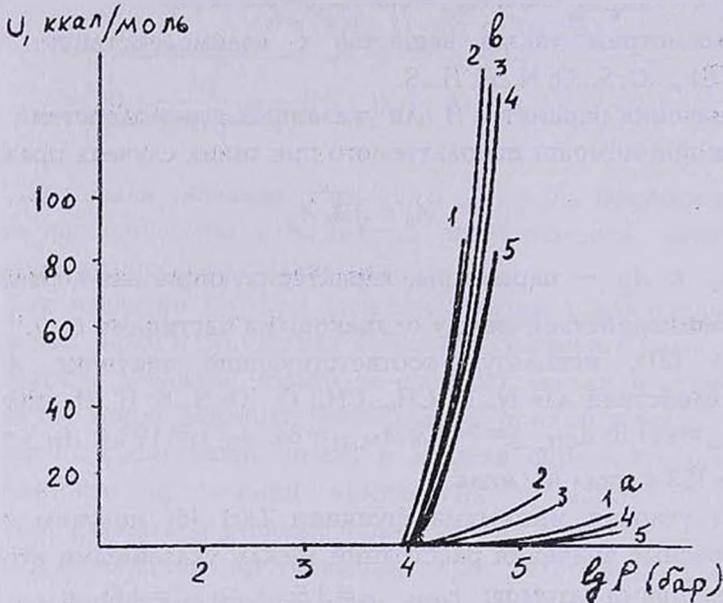


Рис.2. Зависимость потенциальной энергии вещества от логарифма давления одноосного сжатия: без (а) и с упругой потенциальной энергией деформации наковальни (б) при наличии в веществе ван-дерваальсового взаимодействия между атомами или группами атомов типа: 1 —  $C \dots C$ ; 2 —  $CH_n \dots CH_n$ ; 3 —  $NH_2 \dots NH_2$ ; 4 —  $S \dots S$ ; 5 —  $N_2Cl$ .

На кривых зависимости  $U$  от  $\lg P$  отмечены точки, соответствующие энергии разрыва ковалентных связей:  $CH_3 - CH_3$  (86 ккал/моль);  $CH_2 = CH_2$  (120 ккал/моль) и  $H_2N - NH_2$  (60 ккал/моль);  $N_2O_4$  (13 ккал/моль, при 0 К). Используем также энергии связей С-С парафина (63); С=С олефина (101,16)  $C \equiv C$  ацетилена (128,15);  $C \dots C$  бензольного кольца (116,4); С-С

альдегидов и кетонов (83,8); энергии диссоциации молекул  $N_2$  (11,85);  $S_2$  (98,5 ккал/моль).

Как следует из формулы (2), накачка потенциальной энергии в вещество должна сопровождаться или изменением параметров решетки (межузловых расстояний —  $a$ , или углов между ними —  $\theta$ ), или же межатомных (межмолекулярных) расстояний ( $r_i$ ) и валентных углов ( $\varphi_i$ ).

С помощью механической модели молекулы многими исследователями была рассчитана зависимость потенциальной энергии деформированно-напряженных молекул от валентных углов [5].

На примере молекулы воды было показано, что при изменении валентного угла  $\varphi$  от значения  $109^\circ$ , соответствующего минимуму потенциальной энергии, до  $102^\circ$  энергия молекулы возрастет на несколько ккал/моль.

Исследования зависимости энтальпии химических связей от их длины дают представления о процессах накачки потенциальной энергии в молекулу через уменьшение межатомных расстояний. Так например, при уменьшении длины связей  $C-C$  и  $C-H$  от равновесных значений (1,55 и 1,1 Å) до 1,2 и 1,06 Å потенциальная энергия связей увеличивается соответственно на ~80 и ~15 ккал/моль, т.е. при уменьшении длины связи  $H_nC-CH_n$  от 1,55 до 1,2 Å молекула приобретает потенциальную энергию, близкую по значению к энергии химической связи (86 ккал/моль).

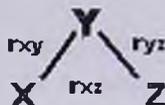
В ароматических молекулах накачка потенциальной энергии может произойти при следующих типах деформации молекул: а) изменении валентных углов; б) неплоских искажениях ароматических колец; в) поворотах многоатомных групп вокруг химических связей, соединяющих их с ароматическими ядрами.

Структура перегруженных ароматических молекул подробно обсуждена в монографии [5]. При этом показано, что потенциальная энергия напряжения молекулы может увеличиваться на десятки ккал/моль.

Примером потенциально-напряженного состояния молекулы является также переходное состояние в химических реакциях. В переходном состоянии молекула настолько деформирована, что при химической реакции имеет место распад существующих и возникновение новых химических связей.

С другой стороны, известно, что разность энергии молекулы в переходном (энергизированном) и исходном состояниях ( $\Delta E^{\#}$ ) складывается из следующих составляющих: а) индукционной, обусловленной различием энергии связей и распределения электронной плотности вдоль связей; б) резонансной, обусловленной делокализацией энергии по всей молекуле; в) пространственной, обусловленной разностью энергии напряжения переходного состояния и исходной молекулы, включая невалентные взаимодействия и деформации валентных углов.

Для молекулы типа



потенциальная энергия напряжения молекулы при ее деформации будет иметь вид:

$$\Delta E_{\text{мол}} = \Delta U[r_{xz}; r_{xz}(0)] + C(\varphi - \varphi_0)^2 + \Delta U[r_{xy}(0) - r_{xy}] + K_{xy}[r_{xy}(0) - r_{xy}]^2 + \Delta U[r_{yz}(0) - r_{yz}] + K_{yz}[r_{yz}(0) - r_{yz}]^2 \quad (23)$$

где  $\Delta U[r_{xz}; r_{xz}(0)]$  — изменение энергии взаимодействия валентно-несвязанных атомов X и Z при изменении расстояния между ними,  $C(\varphi - \varphi_0)^2$  — изменение энергии молекулы при изменении валентного угла;  $K_{xy}[r_{xy}(0) - r_{xy}]^2$ ,  $K_{yz}[r_{yz}(0) - r_{yz}]^2$  — изменения энергии молекулы при изменении расстояний валентносвязанных атомов в пределах потенциальной ямы (рис.1);  $\Delta U[r_{xy}(0) - r_{xy}]$  и  $\Delta U[r_{yz}(0) - r_{yz}]$  — изменение энергии межатомного отталкивания валентно связанных атомов при их сближении на малые расстояния;  $C$ ,  $K_{xy}$ ,  $K_{yz}$  — соответствующие упругие постоянные.  $\Delta U[r_{xz}; r_{xz}(0)]$  описывается функцией (8).

Аналогичную с (23) формулу можно получить и для более сложных молекул:

$$\Delta E = \sum_i \sum_j \Delta U(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_x C_x [\varphi_x - \varphi_x(0)]^2 + \frac{1}{2} \sum_m K_m [r_m(0) - r_m]^2 + \frac{1}{2} \sum_m \Delta U_m^- [r_m(0) - r_m] \quad (24)$$

где  $\chi$  — номер валентных углов,  $m$  — номер валентно-связанной

пары атомов в молекуле;  $\sum_x$  — общее число валентных углов и

$\sum_m$  — число химических связей в молекуле.

Лифсон и Варшель [6] для алканов и циклоалканов определяли параметры  $C$  и  $K$ . Для сложных молекул в формулу энергии напряжения (22) включается и торсионная энергия.

Таким образом, при накачке потенциальная энергия должна накапливаться в разных элементах молекулы. Примерно такие же процессы должны протекать и в кристаллической решетке. При этом потенциальная энергия может быть потрачена на фазовые переходы. Так например, Бриджменом [7] было исследовано поведение 57 элементов и 250 неорганических веществ при давлениях 50-100 кбар и показано, что под воздействием давления в однокомпонентных твердых телах имеют место полиморфные переходы.

Используя упругие константы, приведенные в работе [6], попробуем при помощи формулы (23) определить величину энергии деформации простейших молекул типа  $n$ -алканов. При этом длина невозмущенных С-С и Н-Н связей равна соответственно  $r_{C-C} = 1,53 \text{ \AA}$ ;  $r_{C-H} = 1,09 \text{ \AA}$ , невозмущенные углы соответственно —  $\varphi_{CCC}^0 = 112,2^\circ$ ;  $\varphi_{HCH}^0 = 106,3^\circ$ ; упругие константы валентных связей и валентных углов соответственно:

$$K_{C-C} = 222 \text{ ккал/моль \AA}, K_{C-H} = 573,8 \text{ ккал/моль \AA};$$

$$C_{CCC} = 44 \text{ ккал/моль рад}^2, C_{HCH} = 76,28 \text{ ккал/моль рад}^2.$$

Расчетные данные зависимости потенциальной энергии молекулы от изменения длины химических связей и валентных углов представлены на рис.3.

Сравнивая величины накачиваемой потенциальной энергии (включая энергию упругой волны) при одноосном сжатии вещества и энергии деформации молекулы (рис.2 и 3), видим, что при помощи сжатия и разгрузки в принципе возможно деформирование молекулы с их переходом в потенциально-напряженное состояние.

Если сделанное предположение верно, то следовало бы ожидать изменение внутримолекулярного электронного распределения при одноосном сжатии органического вещества.

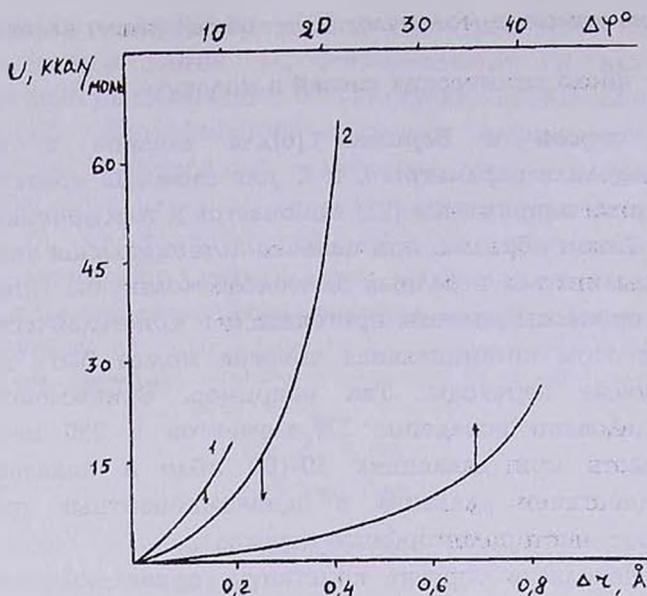


Рис.3. Зависимость потенциальной энергии молекулы алкана при уменьшении длины химических связей ( $\Delta r$ ): 1 – C-H; 2 – C-C и валентного угла ( $\Delta \varphi$ ) молекулы.

И действительно, в работе [8] показано, что при давлении до 40 кбар имеет место многократное увеличение диэлектрической проницаемости многих органических веществ (например, малеиновой и фумаровой кислот, акриламида, пентаэритрита, триэтилендиамина и ферроцена), что авторы объясняют искажениями распределения электронной плотности в молекулах и возрастанием эффективных дипольных моментов молекул.

Таким образом, под воздействием одноосного сжатия вещества и разгрузки в наковальнях в принципе возможна накачка потенциальной энергии по величине, соизмеримой с энергией решетки кристаллического вещества или химической связи молекулы. При этом, как следует из данных рис.2, по величине эта энергия может быть даже больше энергии переходного комплекса.

Следовательно, можно полагать, что при релаксации вещества, находящегося в потенциально-напряженном состоянии, под воздействием упругой волны расширения наковальни должно иметь место химическое превращение молекул, что и наблюдается в действительности.

ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԻՐԱԿԱՆԱՅՄԱՆ  
ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԵՐՈՒՄ  
ՎԵՐՁԻՆՆԵՐԻՍ ԼԱՐՎԱԾ-ԴԵՖՈՐՄԱՑԻԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿԻՑ ՌԵԼԱԿՍԱՑԻԱՅԻ  
ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ա. ՇԱՀԻՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ մեկ ուղղությամբ գործող ճնշման ազդեցության տակ, նյութի և սալիկի առաձգական դեֆորմացիայի հաշվին նյութում կարող է տեղի է ունենալ պոտենցիալ էներգիայի կուտակում: Նա իր մեծությամբ մոտ է ցանցի կամ մոլեկուլում քիմիական կապի էներգիային, որի պատճառով նրանցում տեղի է ունենում անցում լարված-դեֆորմացված վիճակի: Դա իր հերթին պայմաններ է ստեղծում նյութի ընդարձակման ժամանակ առաջացող առաձգական ալիքում քիմիական ռեակցիաների իրականացման համար:

ON THE POSSIBILITY OF CHEMICAL REACTIONS  
IN DEFORMABLE MEDIUM DURING ITS RELAXATION  
FROM STRAIN-DEFORMED STATE

A. A. SHAHINYAN

It was shown, that under the action of one-axial compression and consequently by the elastic deformation of matter and anvil (including), it may be possible to inflate potential energy of matter lattice or that of chemical bonds in molecules, with their transition into strain-deformed state, thus conditions for chemical reaction being created to proceed in the elastic wave of deformation, arising during the relaxation of matter.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Georg Joos*. Theoretical Physics, London, Glasgow, Blackie & Son Limited, 1959,
- [2] *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений, М., Наука, 1966.
- [3] *Никифорович Г.В.* Б. сб. "Конформационные расчеты сложных молекул", Минск, Наука и техника, 1970.
- [4] *Безухов Н.И.* Основы теории упругости, пластичности и ползучести, М., Высшая школа, 1968.
- [5] *Дашевский В.Г.* Конформационный анализ органических молекул, М., Химия, 1982.
- [6] *Lifson S., Warshel.* // J.Chem.Phys., 1968, v.49, p.5116.
- [7] *Бриджмен П.В.* Новейшие работы в области высоких давлений, М., ИЛ, 1948.
- [8] *Максимячев А.В., Жорин В.А., Пономаренко А.Т., Ениколопян Н.С.* // ДАН СССР, 1978, т.241, с.141.

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. "Химический журнал Армении" публикует на русском, армянском и английском языках оригинальные статьи, письма в редакцию, краткие сообщения, а также обзорные статьи по специальному заказу редакции. В журнале публикуются статьи, посвященные вопросам общей, физической, неорганической, органической, аналитической химии, химии элементоорганических, высокомолекулярных, природных, биологически активных соединений, а также химической технологии.

2. Объем оригинальной статьи, как правило, не должен превышать 10-12 страниц, обзорной — 25 страниц машинописного текста.

3. Письма в редакцию должны содержать существенно новые результаты, требующие закрепление приоритета. Объем не должен превышать 2-х страниц. В виде кратких сообщений (не более 4-х страниц машинописного текста) может быть опубликован материал, дополняющий или корректирующий ранее опубликованный, но не требующий публикации в виде полной статьи.

Необоснованное разделение материала по одному вопросу на несколько статей не рекомендуется. Редакция сохраняет за собой право принимать решение о сокращении и объединении материалов.

4. Текст статьи должен быть напечатан через 2 интервала, заголовки не подчеркиваются. Формулы и буквенные обозначения следует четко вписывать черными чернилами.

5. Авторы должны снабжать статьи индексом Универсальной десятичной классификации (УДК).

6. В статьях должно быть принято в основном следующее расположение материала:

а) Заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, полное название учреждения и города.

б) Краткое резюме (500-600 знаков), содержащее изложение основных результатов исследования. Использование сокращений и условных обозначений в резюме недопустимо. К статьям, написанным на русском языке, дополнительно следует представить резюме на армянском и английском языках. Английское

резюме рекомендуется представить объемом в одну полную страницу в тщательно отредактированном виде.

в) Вводная часть, содержащая краткое критическое рассмотрение ранее опубликованных работ в данной области и цель работы.

г) После вводной части следуют разделы: 1) "Методика эксперимента"; 2) "Результаты экспериментов"; 3) "Обсуждение результатов"; 4) "Выводы" (при необходимости). По усмотрению авторов разделы 2 и 3 можно объединить в раздел "Результаты и их обсуждение". Соблюдение данной структуры статьи преследует цель четко выделить в разделе "Методика эксперимента" методы и технику эксперимента, использованные реагенты и аппаратуру, условия проведения эксперимента (состав реагирующей системы, давление, концентрация, диапазон температур и т.п.). В разделе "Результаты эксперимента" приводятся основные экспериментальные данные, включая таблицы, графики. Обсуждение результатов содержит интерпретации экспериментальных зависимостей и фактов, выявление новых характеристик и закономерностей на их основе, а также обобщение и выводы.

д) В конце статьи приводится список цитированной литературы.

### **Примерные образцы библиографических описаний**

#### **Книги, монографии**

[1] Ингольд К., Робертс Б. Реакции свободнорадикального замещения. М., Мир, 1974, с.255.

#### **Статьи из журналов**

[1] Григорян Г.О., Мурадян А.Б., Григорян К.Г., Григорян О.В. //Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №1, с.35.

#### **Авторские свидетельства и патенты**

[1] Лукьянова Р.С., Панасевич-Коляда В.И., А.с. 371220 (1972) //Б.И. 1973, №11.

[2] Пат. 2309747 (1973). ФРГ//С.А. 1973, vol.79, №126622.

#### **Авторефераты диссертаций**

[1] Кулешов В.Г. Автореф. дисс. "....." канд. хим. наук. М., МГУ, 1979.

7. Все вновь полученные соединения должны быть названы. Для названий следует пользоваться номенклатурой, рекомендованной ИЮПАК (см. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М., 1979).

8. Для краткости и наглядности соединения рекомендуется нумеровать, используя римские цифры; при многократном упоминании соединений дается ссылка на их номер. Для распространенных реагентов, растворителей допускается использование буквенных сокращений (напр., ТГФ, ДМСО и т.п.). В остальных случаях сокращения не допускаются.

9. Рисунки выполняются на белой бумаге форматом А4 или А5 четко, черными чернилами или тушью и прилагаются к статье. Размер рисунка не должен превышать 150-200 мм. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, расшифрованными в подписях к рисункам, которые сдаются на отдельных листах бумаги. В тексте статьи указывается место рисунка. На обороте рисунков карандашом указываются фамилии авторов, название статьи, номер рисунка. Не допускается дублирование материала в таблицах, на рисунках и в тексте.

10. Размерность единиц дается в соответствии с Международной системой единиц СИ.

11. Рукопись представляется в трех экземплярах, подписанных всеми авторами. Следует также приложить текст статьи, набранный на дискете.

12. В случае возвращения статьи автору для доработки первоначальный текст обязательно возвращается в Редакцию вместе с исправленным текстом. При задержке статьи автором более чем на 1 месяц без уважительных причин первоначальная дата поступления не сохраняется.

13. В авторской корректуре допускаются лишь исправления ошибок, допущенных при наборе.

14. Редакция может обеспечить авторов отпечатками опубликованной статьи за наличный счет.

15. Рукопись статьи представляется в редакцию с приложение обычной документации (направление, акт экспертизы), точного адреса и телефона автора, с которым следует вести переписку.

16. Сокращения названий журналов проводить в соответствии с принятыми в "Реферативном журнале".

**Բ Ո Վ Ա Ն Գ Ա Կ ՈՒԹ Յ ՈՒՆ**

<b>Ն.Ա.Ենիկոյանի ծննդյան 75-ամյակի առթիվ .....</b>	<b>5</b>
<b>Ջարդիմայիս Գ.Ի., Պոմոզայր Ա.Դ. Անցումային մետաղների չհագեցած մշտօքսոկարբոքսիդատներ: Նրանց սինթեզը, կառուցվածքը և հատկությունները .....</b>	<b>9</b>
<b>Բելով Գ.Պ. Հերթափոխվող համապոլիմերներ օլեֆինների և մոնոօքսիդի հիման վրա .....</b>	<b>19</b>
<b>Ստոլին Ա.Ս., Ստելմախ Լ.Ս. Ճնշման և շեղման ազդեցությունը բիս- մանրացման վրա.....</b>	<b>31</b>
<b>Մանթաշյան Ա.Հ., Մանթաշյան Կ.Ա., Աբրահամյան Է.Մ., Աքսենտև Ս.Դ., Սակարյան Է.Մ., Արծրունի Վ.Ժ., Մանուկյան Գ.Հ. Ածխաջրածինների օքսիդացման գազաֆաղ շղթայական ռեակցիայի քիմիական փոխազդեցությունը պղնձի սուլֆատի հետ .....</b>	<b>42</b>
<b>Դավթյան Ս.Պ. Լակտամների ճակատային հոմո- և համատեղ պոլիմերում..</b>	<b>72</b>
<b>Տոնոյան Ա.Հ., Բաղդասարյան Ա.Է., Դավթյան Դ.Ս., Դավթյան Ս.Պ. Գրամփոխացիոն կոնվեկտիվ մասսափոխանակման պարզեցրած մոդելի ուսումնասիրումը վերևից ներքև տարածվող ճակատային ռադիկալային պոլիմերման պայմաններում.....</b>	<b>90</b>
<b>Մատնիշյան Ա.Ա., Հախնազարյան Տ.Լ., Մխիթարյան Ռ.Գ. Ստերեոկանոնա- վոր պոլիացետիլենի կառուցվածքային առանձնահատկությունները.</b>	<b>103</b>
<b>Մարտիրոսյան Վ.Գ., Կոստանյան Տ.Ա., Թորոսյան Ա.Ռ. Էներգիայի կուտակումը [meV-meV] տիպի համակարգերում մեխանիկական մշակման ազդեցության ներքո.....</b>	<b>110</b>
<b>Շահինյան Ա.Ա. Քիմիական ռեակցիաների իրականացման հնարավորու- թյունները դեֆորմացված միջավայրերում վերջիններիս լարված- դեֆորմացված վիճակից ռելակսացիայի ժամանակ.....</b>	<b>115</b>
<b>Կանոններ հեղինակների համար .....</b>	<b>128</b>

## СОДЕРЖАНИЕ

К 75-летию Николая Сергеевича Ениколопова .....	5
<i>Джардималиева Г.И., Помогайло А.Д.</i> Непредельные трехъядерные $\mu_3$ -оксокарбоксилаты переходных металлов: синтез, структура и свойства .....	9
<i>Белов Г.П.</i> Чередующиеся сополимеры на основе олефинов и монооксида углерода .....	19
<i>Столин А.М., Стельмах Л.С.</i> Влияние сдвига с давлением на СВС-измельчение .....	31
<i>Мантшиян А.А., Мантшиян К.А., Абрамян Э.М., Арсентьев С.Д., Макарян Э.М., Арцруни В.Ж., Манукян Г.А.</i> Химическое взаимодействие цепной газофазной реакции окисления углеводородов с сульфатом меди .....	42
<i>Давтян С.П.</i> Фронтальная анионная гомо- и сополимеризация лактамов .....	72
<i>Тоноян А.О., Багдасарян А.Э., Давтян Д.С., Давтян С.П.</i> Исследование упрощенной модели гравитационного конвективного массопереноса при фронтальной радикальной полимеризации, распространяющейся сверху вниз .....	90
<i>Матнишян А.А., Ахназарян Т.Л., Мхитарян Р.Г.</i> Особенности строения стереорегулярного полиацетилена .....	103
<i>Мартиросян В.Г., Костанян Т.А., Торосян А.Р.</i> Накопление энергии в системах типа $[MeO-Me_1]$ под воздействием механической обработки .....	110
<i>Шагинян А.А.</i> О возможностях протекания химических реакций в деформируемых средах при релаксации последних из деформированно-напряженного состояния .....	115
Правила для авторов .....	128

## CONTENTS

<b>Enikolopov N.S. (on the 75th birthday anniversary) .....</b>	<b>5</b>
<i>Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D.</i> Synthesis, structure and properties of trimuclear $\mu_3$ -transition metal complexes with unsaturated carboxylate ligands .....	9
<i>Belov G. P.</i> Alternating copolymerization of olefins and carbon monoxide .....	19
<i>Stolin A.M., Stelmakh L.S.</i> Influence of a shear with pressure on shs-disintegration.....	31
<i>Mantashyan A.A., Mantashyan K.A., Abrahamyan E.M., Arsentiev S.D., Makaryan E.M., Artzruni V.Zh., Manukyan G.H.</i> The chemical interaction of hydrocarbon oxidation gas phase chain reaction with copper sulphate .....	42
<i>Davtyan S.P.</i> Frontal anion homo- and copolymerisation of lactams.....	72
<i>Tonoyan A.O., Bagdasaryan A.E., Davtyan D.S., Davtyan S.P.</i> Simple modelling of the gravitational convective mass transfer process at radical frontal polymerisation conditions propagating from up to down .....	90
<i>Matnishyan A.A., Akhnazaryan T.L., Mkhitaryan R.G.</i> Structural features of stereoregular polyacetylene.....	103
<i>Martirossyan V.G., Kostanyan T.A., Torossyan A.R.</i> The accumulation of energy in the [MeO-Me <sub>1</sub> ] system under influence of mechanical alloying .....	110
<i>Shahinyan A.A.</i> On the possibility of chemical reactions in the deformable medium during its relaxation from the strain-deformed state.....	115
<b>Rules for Authors .....</b>	<b>128</b>