

## КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

© А. И. Казаков<sup>1</sup>, Д. Б. Лемперт<sup>1</sup>, А. В. Набатова<sup>1</sup>, Т. С. Ларикова<sup>1</sup>,  
А. А. Молоканов<sup>1</sup>, И. Н. Зюзин<sup>1</sup>, Н. Н. Волкова<sup>1</sup>, М. Б. Кислов<sup>1</sup>,  
А. Ф. Жолудев<sup>1</sup>, Л. С. Яновский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2021 г.

После доработки 18 июня 2021 г.

Принята к публикации 12 июля 2021 г.

*В изотермических условиях в интервале температур 90–150°C в двухфазной замкнутой системе расплав–пар изучена кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола, предлагаемого в качестве диспергатора топлива в газогенераторных двигателях. Определены энтальпии и энтропии плавления, испарения и сублимации 1,4-диэтинилбензола и кинетика уменьшения давления его пара при протекании полимеризации в расплаве. Изучены особенности изменения давления и температуры при продвижении фронта горения 1,4-диэтинилбензола в образце цилиндрической формы в бомбе Кроуфорда при начальном давлении 2 МПа.*

**Ключевые слова:** 1,4-диэтинилбензол; кинетика; тепловыделение; полимеризация; твердое топливо; диспергатор; газогенераторный двигатель; термодеструкция; высокотемпературное превращение; горение

DOI: 10.31857/S004446182107015X

С середины прошлого века 1,4-диэтинилбензол привлекает внимание исследователей в качестве мономера для получения форполимеров, при последующей термодеструкции которых получают графитоподобные продукты с высокой электронной проводимостью [1] и высокими теплоизоляционными свойствами (монокристаллический углерод) [2, 3]. Вследствие высокой энтальпии образования 1,4-диэтинилбензола [4] его термическая деструкция до углерода с выделением водорода протекает с большим выделением тепла. Поэтому во избежание теплового взрыва при ее протекании были разрабо-

таны способы предварительного получения форполимера с выделением части теплоты в реакции полимеризации. Реакцию полимеризации инициировали термически [1–3, 5, 6], радиационным облучением [7, 8] и каталитическими способами. Преимущество 1,4-диэтинилбензола перед другими мономерами для форполимеров состояло в том, что протекала реакция полимеризации, а не поликонденсации с незначительным порообразованием и высокой растворимостью получаемого форполимера.

В последние годы интерес к 1,4-диэтинилбензолу продолжился уже в связи с предложением его

использования в качестве перспективного диспергатора топлив в газогенераторных двигателях [6, 9]. В публикациях последних лет анализируется возможность повышения энергетической эффективности твердых топлив для газогенераторных двигателей за счет организации двустадийного термического превращения топлива [10]. Первая стадия — газификация в газогенераторе. Вторая стадия — горение в камере дожигания диспергированных продуктов, образовавшихся в газогенераторе. По энергетическим характеристикам (энтальпия образования равна  $500.6 \pm 6.7$  кДж·моль<sup>-1</sup>, температура адиабатического горения до 1900 К и теплота сгорания в кислороде  $42$  МДж·кг<sup>-1</sup> [4]) 1,4-диэтинилбензол удовлетворяет требованиям, предъявляемым к такого рода диспергаторам. В процессе эксплуатации в газогенераторных двигателях топлива могут нагреваться до 200°C и выше, а при таких температурах могут протекать на значительную глубину различные экзотермические реакции, в случае 1,4-диэтинилбензола — полимеризации. Эти нежелательные процессы могут снижать энергетику топлива, изменять закон горения, а при недостаточном теплоотводе способны приводить даже к самовоспламенению топливной композиции. Для определения условий безопасного и эффективного функционирования топливных составов очень важно знать кинетические характеристики тепловыделения при термическом превращении этих систем. Имеющиеся в литературе данные по кинетике тепловыделения, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии [3] в неизотермических условиях, носят вспомогательный, качественный характер. Отдельный интерес представляют собой особенности поведения 1,4-диэтинилбензола при высоких температурах непосредственно в процессе горения. Ранее [9, 11] были определены барические зависимости линейной скорости горения 1,4-диэтинилбензола, инициированного тепловым импульсом (мгновенный электронагрев проволоки до 1540 К).

Цель работы — установить кинетические закономерности тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола в изотермических условиях и зависимость кинетических констант от температуры в качестве основы для последующего расчета граничных условий возникновения теплового взрыва при нагреве топлива, содержащего 1,4-диэтинилбензол, установить особенности изменения давления и температуры при продвижении фронта волны высокотемпературного превращения 1,4-диэтинилбензола в образцах цилиндрической формы.

## Экспериментальная часть

Имеющийся в наличии реактив 1,4-диэтинилбензола марки ч. (ТУ 1611-730-72, Ангарский завод химреактивов, XII.1974) после 45 лет хранения содержал много продуктов окисления и полимеризации. Нерастворимый полимер (~20%) удаляли горячим фильтрованием раствора в смеси хлороформ-гексан (1:2 по объему). Для удаления большей части растворимых смол теплый фильтрат пропускали через колонку с силикагелем (3 г на 1 г 1,4-диэтинилбензола). Колонку предварительно промывали горячим (~100°C) толуолом и кипящим гексаном. Элюент упаривали на ротаторном испарителе в вакууме до начала кристаллизации, кристаллизовали при -18°C, 1,4-диэтинилбензол отфильтровывали, промывали холодным (-18°C) гексаном и сушили в форвакууме до начала возгонки (потери от возгонки ~1%). Все операции проводили с защитой от света. Использовали коммерчески доступные растворители ООО ТД «ХИММЕД» (хлороформ х.ч., толуол ч.д.а.), гексан 95%, импортный Exxonmobil chemical и силикагель MERCK Silica Gel 60 (0.063–0.100 мм) (1.15101.1000). Чистоту образца 1,4-диэтинилбензола проверяли с помощью спектроскопии ЯМР. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали на спектрометре AVANCE III 500 MHz Bruker (500.2 МГц) (Bruker Corp.). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (10% в CDCl<sub>3</sub>), δ, м. д. (500 МГц): 3.17 с (2H, ≡CH), 7.42 с (4H, Ar). Массовая доля примесей в очищенном образце 1,4-диэтинилбензола не превышала 1%. Дополнительным критерием высокой чистоты образцов может служить узкий интервал температур плавления (95.0–95.6°C), измеренный в открытом капилляре при скорости нагрева 0.7 град·мин<sup>-1</sup>. Очищенный образец 1,4-диэтинилбензола представлял собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы, поверхность которых на свету довольно быстро (1 ч) темнела. Вышеописанная процедура очистки образца 1,4-диэтинилбензола детально изложена в [9].

Скорость тепловыделения в изотермических условиях в реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола в интервале температур 90–150°C определяли с помощью разработанного и изготовленного в ИПХФ РАН дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-2. Калориметрические кинетические исследования проводили в закрытой системе: стеклянные ампулы с навесками ~20 мг, если не оговорено иначе, предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па, после чего ампулу запаивали и помещали в калориметр. Температура запаянной ампулы с образцом по всей ее длине одинакова, что позволяет сохранять все продукты превращения в

зоне реакции. Величина отношения массы образца к свободному объему ампулы была около  $7 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Исследование скоростей тепловыделения полимеризации 1,4-диэтинилбензола при ее термическом инициировании проведено в интервале температур 94.5–131.5°C. Величину количества тепла, выделившегося к данному моменту времени,

$$Q_t = \int_0^t (dQ/dt) dt$$

и полную теплоту реакции полимеризации  $Q_0$

$$Q_0 = \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt$$

находили численным интегрированием кривых скоростей тепловыделения от нулевого времени до текущего момента и до времени завершения процесса соответственно. Глубину реакции определяли по отношению

$$\eta = \int_0^t (dQ/dt) dt / \int_0^{\infty} (dQ/dt) dt.$$

Зависимость давления паров 1,4-диэтинилбензола от температуры над твердым соединением и его расплавом, а также кинетику уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола изучали с применением сосудов Бурдона. Глубину реакции  $\eta$  в данном случае находили по выражению

$$\eta = (P_0 - P_t) / (P_0 - P_{\infty}), \quad (1)$$

где  $P_0$ ,  $P_t$  и  $P_{\infty}$  — начальное, текущее и конечное давление паров 1,4-диэтинилбензола соответственно.

Методика измерения скоростей горения 1,4-диэтинилбензола описана в работе [9] (бомба постоянного давления Кроуфорда, атмосфера азота при начальном давлении 2 МПа, инициирование процесса с открытого торца цилиндра тепловым импульсом с помощью нихромовой спирали с температурой ~1540 К). Для обеспечения торцевого инициирования процесса образец 1,4-диэтинилбензола в виде цилиндра диаметром 8 мм и высотой 17.7 мм предварительно бронировали, покрывая всю поверхность (кроме одного из торцов) эпоксидной смолой. Рост давления в бомбе регистрировали с помощью индуктивных датчиков давления ДД-10. Температуру процесса определяли с помощью термпары, встроенной в стенку реактора на расстоянии 5 мм от открытого торца. Линейную скорость продвижения фронта реакции  $u$  оценивали по формуле  $u = h/t$ , где  $h$  — высота цилиндрического образца,  $t$  — время процесса, которое находили из зависимости давление–время как разность между временем начала роста давления и временем достижения его максимального значения.

## Обсуждение результатов

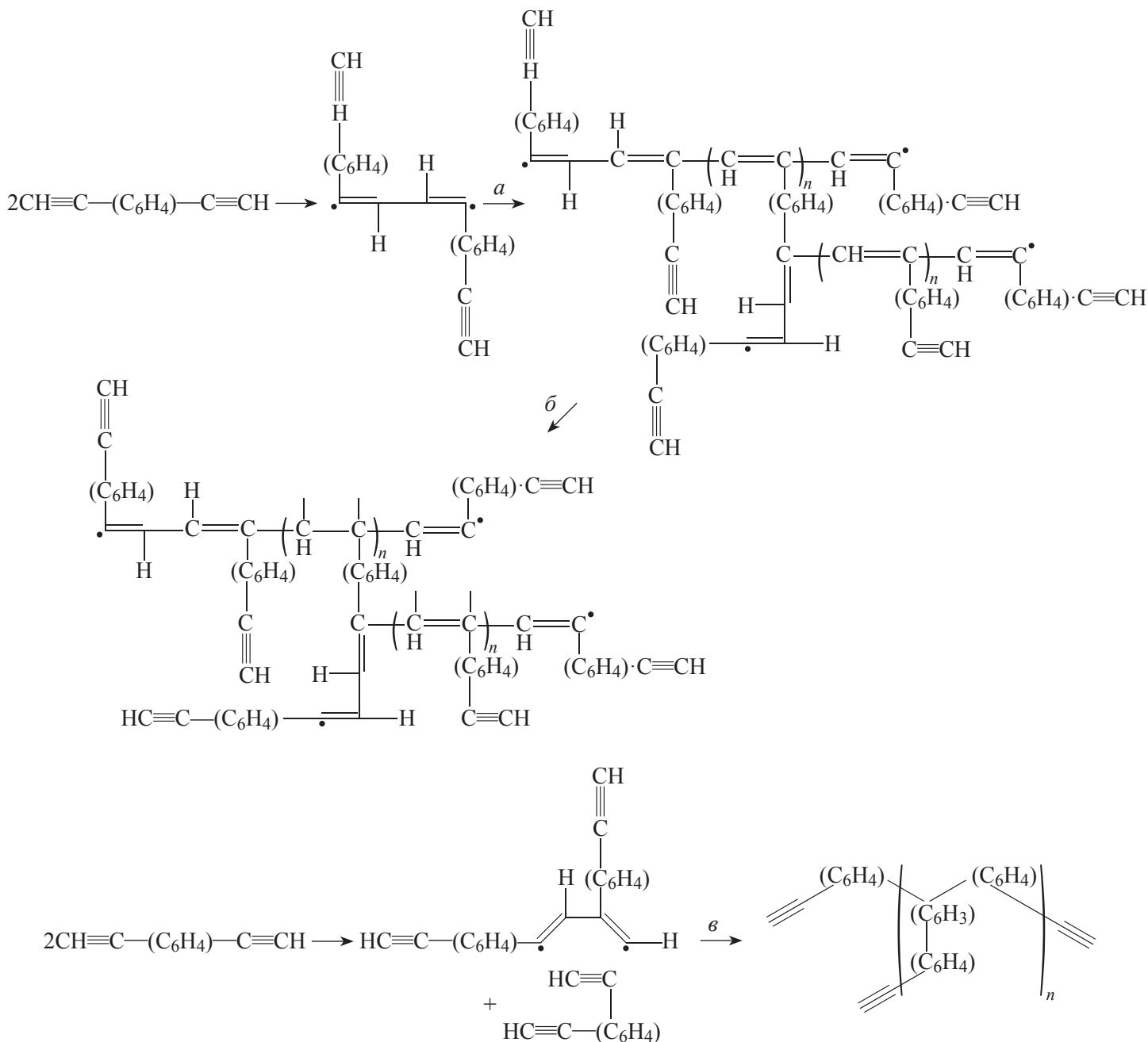
Полная теплота реакции полимеризации в изотермических условиях в замкнутой системе составляет ~1.9 кДж·г<sup>-1</sup>, что существенно выше величины, установленной при исследовании кинетики термически инициированной реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1.73 кДж·г<sup>-1</sup> [3, 6]). Это расхождение можно объяснить тем, что в замкнутой системе вся масса исходного образца 1,4-диэтинилбензола вступает в реакцию полимеризации, а в условиях дифференциального сканирующего калориметра в потоке инертного газа часть навески 1,4-диэтинилбензола выводится из реакции вследствие его испарения и уноса потоком газа-носителя.

Молекула 1,4-диэтинилбензола имеет две реакционноспособные этинильные группы —C≡CH, его термическая и каталитическая полимеризация приводит к раскрытию обеих связей C≡C с образованием разветвленных растворимых или нерастворимых макромолекул с системой сопряженных связей [12]. Соотношение суммы полиеновых и ароматических протонов к этинильным протонам в полимере по результатам ЯМР исследования составляет 8:1 [13], что свидетельствует о значительном количестве остаточных этинильных групп в полимере, способных вступать в полимеризацию с образованием разветвлений. При полимеризации только по одной этинильной группе на молекулу мономера указанное соотношение должно составлять 5:1.

Установлено, что термически инициированная полимеризация соединений ацетиленового ряда протекает по свободно-радикальному механизму [5]. При исследовании полимеризации фенилацетилена, содержащего одну этинильную группу, установлено, что процесс термически инициированного зарождения цепи представляет собой бимолекулярную реакцию с образованием двух бирадикалов: триплетного (*транс*-1,4) и синглетного (*цис*-1,3) [14]. Можно предположить, что данный механизм термического инициирования полимеризации реализуется и в случае 1,4-диэтинилбензола. С участием первого бирадикала образуется разветвленный сильносшитый полимер с трехмерной сетчатой структурой с полиеновой цепью (см. схему, путь *а*) или частично с алифатической цепью (см. схему, путь *б*), а с участием второго бирадикала протекает полициклотримеризация трех этинильных групп в бензольные циклы (см. схему, путь *в*).

При полимеризации соединений ацетиленового ряда изменение энтальпии системы является след-

Схема направления путей полимеризации 1,4-диэтинилбензола



ствием замены тройных связей более стабильными двойными и одинарными с образованием резонансно стабилизированных разветвленных полиеновых цепей или цепей с бензольными кольцами (см. схему, пути *a*, *в*). С учетом величин энергии разрыва связи  $C\equiv C$  (823),  $C=C$  (588),  $C-C$  (332), энергии полуторной связи  $C-C$  в бензольном кольце (487) [15] и энергии сопряжения в винильном звене полимерной цепи ( $12.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [16, 17] теплота полимеризации с образованием полиеновой цепи должна составлять 1.7 (см. схему, путь *a*), с образованием полимера с одинарными связями — 2.7 (см. схему, путь *б*),

а по направлению полициклотримеризации —  $2.40 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$  (см. схему, путь *в*). Сопоставление этих величин с экспериментальной теплотой полимеризации  $1.9 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$  дает основание считать, что реакция протекает в основном по направлению образования разветвленной полиеновой цепи с участием обеих этинильных групп (см. схему, путь *a*) с небольшим вкладом образования бензольных колец (см. схему, путь *в*) или, возможно, образования алифатической цепи (см. схему, путь *б*). По литературным данным, доля полимера с трифенилбензольными звеньями может составлять от 1 до 25% [16].

Ранее было установлено, что величина степени полимеризации 1,4-диэтинилбензола при его радикальной полимеризации невысока —  $\sim 10$ . Это объясняется потерей активности макрорадикала при переходе неспаренного электрона, локализованного на конечном фрагменте линейного макрорадикала, в плоскость сопряжения  $\pi$ -электронов макромолекулы и его делокализацией по полиеновой цепи сопряжения  $\pi$ -электронов [7].

Скорость тепловыделения в реакции полимеризации сначала незначительно увеличивается с ростом

$$Q_t = (Q_0 k_1 / k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / [1 + (k_1 / k_2) \exp(k_1 + k_2)t], \quad (2)$$

где  $Q_0$  — полный тепловой эффект полимеризации,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скоростей реакции.

Для температурных зависимостей констант скоростей реакции получены следующие аналитические выражения:  $k_1 = 10^{13.3 \pm 0.2} \exp[(-105.6 \pm 1.5) \times 10^3 / RT]$ ,  $\text{с}^{-1}$  и  $k_2 = 10^{9.8 \pm 0.3} \exp[(-76.8 \pm 2.5) \cdot 10^3 / RT]$ ,  $\text{с}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$  — газовая постоянная (рис. 3). Найденная энергия активации реакции с константой скорости  $k_1$  близка к величинам энергии активации реакции полимеризации (107.1 и 104.6  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  [3]), определенным методами Ozawa [18] и Kissinger [19].

Степень ускорения реакции, определяемая отношением  $k_2/k_1$ , не зависит от величины отношения массы навески к объему газа в ампуле (рис. 4), поэтому

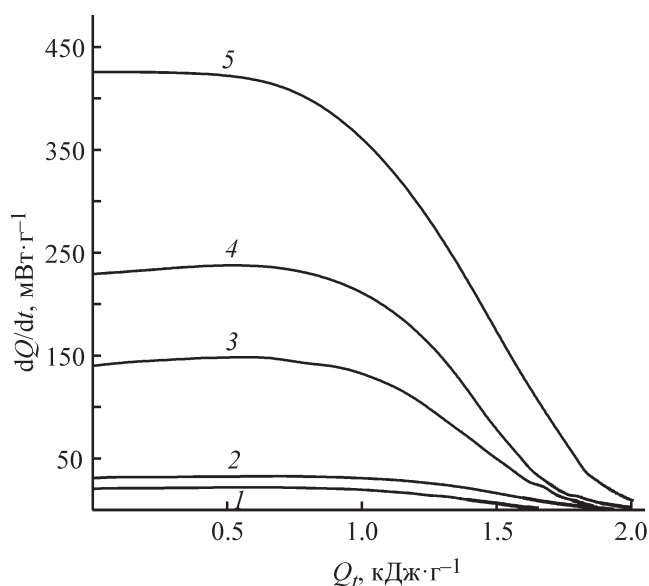


Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени, при полимеризации 1,4-диэтинилбензола в расплаве при температуре 94.5 (1), 98.6 (2), 118.5 (3), 125.0 (4), 131.5 °C (5).

количества выделившегося тепла, т. е. с увеличением глубины процесса полимеризации, а затем по мере расходования мономера уменьшается (рис. 1).

Экспериментальные кинетические кривые зависимости выделяющегося тепла  $Q_t$  от времени с допустимой погрешностью описываются интегральным уравнением (2), формально соответствующим уравнению автокаталитической реакции первого порядка (рис. 2):

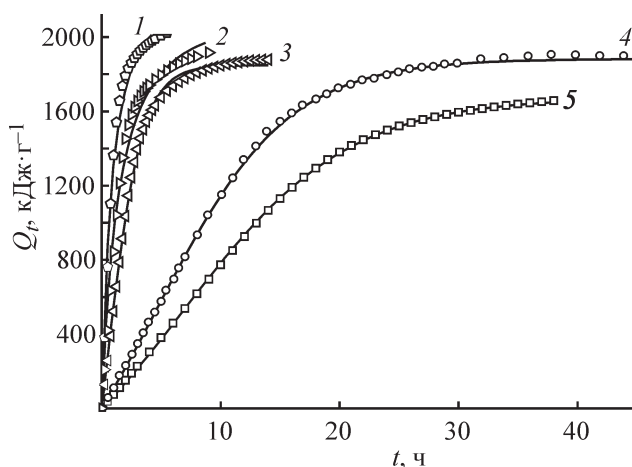


Рис. 2. Кинетические зависимости тепла, выделившегося при полимеризации 1,4-диэтинилбензола, от времени при температуре 131.5 (1), 125.0 (2), 118.5 (3), 98.6 (4), 94.5 °C (5).

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнению (2).

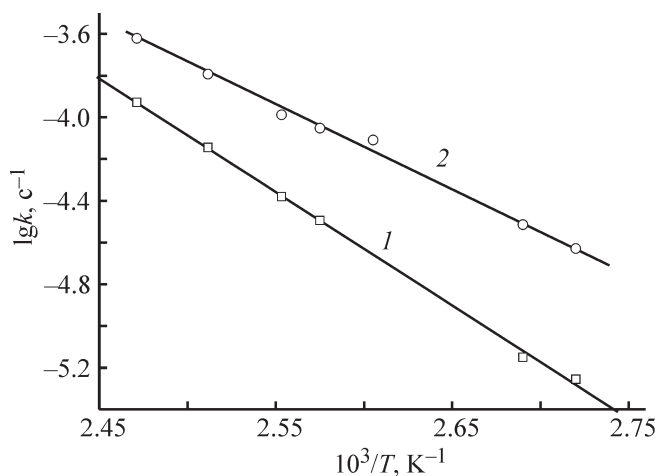


Рис. 3. Зависимость логарифма констант скоростей от обратной температуры в реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола.

1 —  $\lg k_1$ , 2 —  $\lg k_2$ .

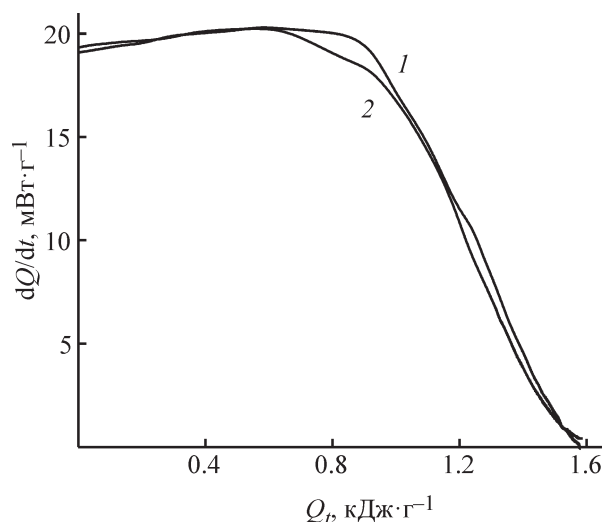


Рис. 4. Зависимость скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса при полимеризации 1,4-диэтинилбензола при 94,5°C при  $m/V$   $21,2 \cdot 10^{-3}$  (1),  $49,3 \cdot 10^{-3}$  г·см $^{-3}$  (2).

увеличение скорости по ходу реакции связано с ростом вязкости среды и, как следствие, с уменьшением константы скорости обрыва цепи, лимитируемой скоростью диффузии макрорадикалов.

При манометрических исследованиях 1,4-диэтинилбензола в сосудах Бурдона при коротком времени измерения, при котором глубина реакции полимеризации незначительна, первоначально были определены давления насыщенного пара 1,4-диэтинилбензола при различных температурах над жидким и твердым 1,4-диэтинилбензолом (табл. 1). Установлено, что давление паров над твердым 1,4-диэтинилбензолом описывается зависимостью  $P$  (атм) =  $10^{9.4 \pm 0.5} \times$

$\times \exp[-(76.6 \pm 2.5) \cdot 10^3/RT]$  в интервале 55–95°C, а над жидким —  $P$  (атм) =  $10^{5.7 \pm 0.1} \exp[-(50.6 \pm 0.8) \cdot 10^3/RT]$  в интервале 95–125°C. По данным зависимостям определены соответствующие величины энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  процессов сублимации, испарения и плавления 1,4-диэтинилбензола (табл. 2).

В ходе изучения кинетики полимеризации 1,4-диэтинилбензола в газовой фазе при 150°C (сосуд Бурдона, при массе исходной навески 1,4-диэтинилбензола, обеспечивающей полное испарение 1,4-диэтинилбензола в газовую фазу, в соответствии с найденной в данной работе температурной зависимостью давления пара от температуры) установлено, что полимеризация в этих условиях также идет и проявляется в уменьшении давления паров 1,4-диэтинилбензола и в появлении красноватой пленки полимерного продукта на внутренней поверхности сосуда Бурдона. Но из-за небольшой концентрации 1,4-диэтинилбензола в газовой фазе скорость его полимеризации при данной температуре более чем на пять порядков ниже скорости полимеризации в жидкой фазе. При более низких температурах 100–120°C скорость полимеризации в газовой фазе настолько мала, что давление 1,4-диэтинилбензола не меняется в течение недели. Однако при больших навесках, когда при тех же 100–120°C 1,4-диэтинилбензол находится как в газовой, так и в жидкой фазе, фиксируется уменьшение давления 1,4-диэтинилбензола по ходу процесса (рис. 5).

Зависимость глубины реакции, определяемой по уравнению (1), от времени описывается уравнением (3), также формально совпадающим с уравнением автокаталитической реакции первого порядка (рис. 6):

$$\eta = (k_1/k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / [1 + (k_1/k_2) \exp(k_1 + k_2)t]. \quad (3)$$

Таблица 1

Давление паров 1,4-диэтинилбензола

$T, ^\circ\text{C}$	20	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
$P, \text{Торр}$	0	1	2	2.5	4	6.5	10	13	17	27	36	43	53	65	79	97

Таблица 2

Величины энтальпии и энтропии фазовых переходов 1,4-диэтинилбензола

$\Delta H_{\text{пл}},$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta H_{\text{исп}},$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta H_{\text{суб}},$ кДж·моль $^{-1}$	$\Delta S_{\text{пл}},$ Дж·моль $^{-1}$ ·град $^{-1}$	$\Delta S_{\text{исп}},$ Дж·моль $^{-1}$ ·град $^{-1}$	$\Delta S_{\text{суб}},$ Дж·моль $^{-1}$ ·град $^{-1}$
$25.9 \pm 2.5$	$50.6 \pm 0.8$	$76.6 \pm 2.5$	$70.7 \pm 7.5$	$108.8 \pm 2.1$	$179.5 \pm 7.5$

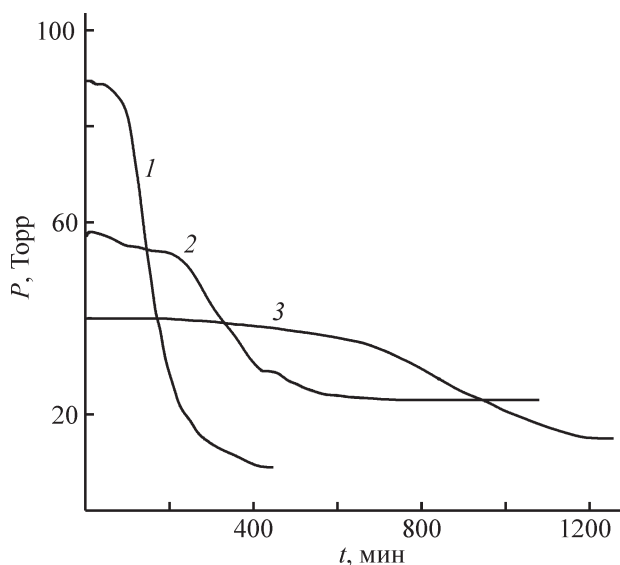


Рис. 5. Кинетические кривые уменьшения давления пара 1,4-диэтинилбензола в реакции его полимеризации в двухфазной системе при температуре 120.0 (1), 110.0 (2), 100.0°C (3).

Так как скорость процесса полимеризации в данных условиях в газовой фазе ничтожно мала, то уменьшение давления пара по ходу полимеризации при проведении ее в двухфазной системе, вероятно, связано с адсорбцией молекул 1,4-диэтинилбензола из паровой фазы и вступлением их в реак-

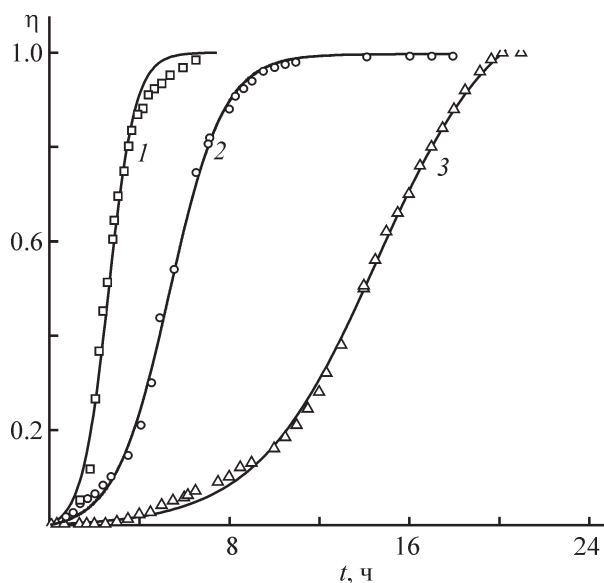


Рис. 6. Кинетические кривые уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола при его полимеризации в двухфазной системе при температуре 120.0 (1), 110.0 (2), 100.0°C (3).

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнению автокаталитической реакции первого порядка.

цию полимеризации в расплаве. Другими словами, равновесное давление паров 1,4-диэтинилбензола снижается из-за снижения его концентрации в жидкой фазе в соответствии с законом Генри по мере роста доли полимера в расплаве, но по завершении полимеризации в жидкой фазе часть непрореагировавшего 1,4-диэтинилбензола остается в газовой фазе (рис. 5).

*Закономерности изменения давления и температуры при горении 1,4-диэтинилбензола.* После высокотемпературного инициирования открытого торца капсулы давление в бомбе поднимается и растет почти линейно до максимально значения, соответствующего полному превращению вещества (рис. 7). Небольшой излом прямой, возможно, связан с нарушением гомогенности системы из-за появления твердых карбонизированных продуктов реакции. Средняя линейная скорость высокотемпературного превращения 1,4-диэтинилбензола в данных условиях составила  $2.3 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ .

При достижении фронтом реакции места расположения термомпары ее показания возрастают до 1520 К. При дальнейшем продвижении фронта волны температура превращения 1,4-диэтинилбензола периодически колеблется относительно среднего значения 1500 К, резко снижаясь при времени, соответствующем максимальному значению давления в системе, т. е. близком к завершению процесса. В смотровом окне бомбы Кроуфорда можно было наблюдать при этом периодическое появление слабых вспышек темно-красного пламени.

Реакционный фронт имеет сложную структуру, связанную с наличием градиента температур в волне превращения 1,4-диэтинилбензола. Первоначальное

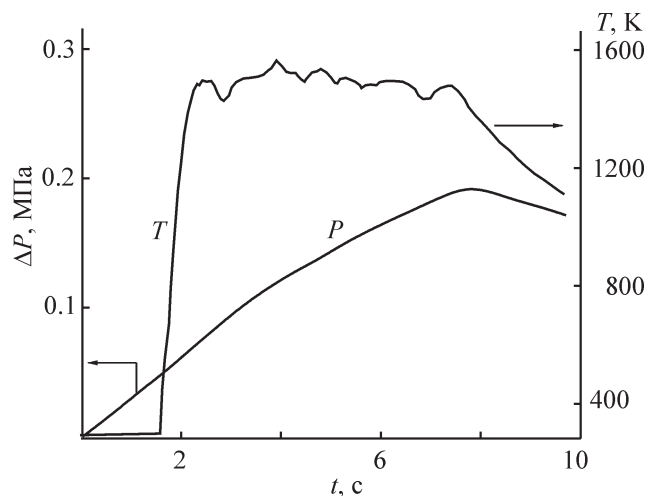


Рис. 7. Изменения температуры и давления при горении 1,4-диэтинилбензола при начальном давлении 2 МПа.

высокотемпературное инициирование приводит к сублимации, испарению и пиролизу внешнего слоя 1,4-диэтинилбензола в открытом торце капсулы. Состав сложной смеси продуктов, а также механизм и кинетика пиролиза газообразного этинилбензола детально изучены в [20, 21]. В менее нагретых слоях 1,4-диэтинилбензола, вероятно, протекает его полимеризация с большим выделением тепла, передаваемым далее в глубь капсулы. Температура в реакторе постоянно поддерживается высокой, за счет чего возобновляются и идут такие процессы, как сублимация, плавление, испарение и полимеризация 1,4-диэтинилбензола. В слоях с высокой температурой продолжается пиролиз как исходных, так и полимерных молекул 1,4-диэтинилбензола.

### Выводы

При эксплуатации топлив для газогенераторных двигателей, в состав которых входит диспергатор 1,4-диэтинилбензол, в интервале температур 90–150°C происходит его термически инициированная полимеризация по закону, формально совпадающему с законом автокаталитической реакции первого порядка. Ускорение реакции связано с ростом вязкости среды, вызывающим уменьшение константы скорости обрыва цепи. Уменьшение равновесного давления паров 1,4-диэтинилбензола по ходу полимеризации в жидкой фазе связано с уменьшением концентрации 1,4-диэтинилбензола в жидком бинарном растворе мономер–полимер. Установленные кинетические закономерности тепловыделения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола служат основой для расчета критических условий теплового взрыва при нагреве топлива на основе 1,4-диэтинилбензола. Экспериментально определенные величины энтальпии и энтропии фазовых переходов 1,4-диэтинилбензола будут использоваться в качестве справочных данных. Высокотемпературное превращение 1,4-диэтинилбензола с образованием конденсированных ароматических структур и газообразных продуктов вследствие высокой экзотермичности протекает в режиме горения с температурой около 1500 К во фронте волны горения.

### Финансирование работы

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по темам 0089-2019-0005 (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9) «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсиро-

ванных систем (ЭКС) различного назначения» и 0089-2019-0017 (№ госрегистрации АААА-А19-119100800130-0) «Комплексные фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области физики и химии горения и теплообмена высокоэнергоемких твердых и жидких топлив (горючих) и материалов нового поколения для высокотемпературных камер сгорания прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД)».

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. И. Казаков провел анализ литературных данных по термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола, обработал экспериментальные данные по кинетике тепловыделения и уменьшения давления паров при полимеризации 1,4-диэтинилбензола и написал следующие разделы статьи: «Введение», «Методика исследования скоростей тепловыделения», «Кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола», «Температурная зависимость давления паров 1,4-диэтинилбензола и кинетика их уменьшения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола в расплаве»; Д. Б. Лемперт предложил использовать 1,4-диэтинилбензол в качестве диспергатора, участвовал в постановке задач исследования, в формулировке выводов по работе; А. В. Набатова выполняла эксперименты по определению скоростей тепловыделения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола и компьютерную обработку полученных данных; Т. С. Ларикова выполняла эксперименты по определению температурной зависимости давления паров 1,4-диэтинилбензола и получала данные по кинетике уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола в ходе его полимеризации; А. А. Молоканов проводил обработку экспериментальных данных по температурной зависимости давления паров 1,4-диэтинилбензола и рассчитывал изменения термодинамических параметров при фазовых переходах; И. Н. Зюзин подготовил образцы 1,4-диэтинилбензола для исследований и написал экспериментальную часть; Н. Н. Волкова — обработка данных эксперимента по высокотемпературному превращению 1,4-диэтинилбензола, сбор литературы, написание раздела «Закономерности изменения давления и температуры при горении 1,4-диэтинилбензола» и части раздела



«Методика исследования скоростей тепловыделения»; М. Б. Кислов — выполнение эксперимента по исследованию макрокинетических закономерностей горения 1,4-диэтинилбензола в бомбе постоянного давления; А. Ф. Жолудев — выполнение эксперимента по исследованию макрокинетических закономерностей горения 1,4-диэтинилбензола в бомбе постоянного давления; Л. С. Яновский участвовал в постановке задач исследования.

### Информация об авторах

Казаков Анатолий Иванович, д.х.н., г.н.с., и.о. заведующего лабораторией ИПХФ РАН,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3760-7514>

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., г.н.с., и.о. заведующего лабораторией ИПХФ РАН,  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0219-1571>

Набатова Альбина Валентиновна, м.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1602-9380>

Ларинова Татьяна Сергеевна, н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9030-8372>

Молоканов Александр Александрович, к.т.н., инженер II категории, ИПХФ РАН,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7913-2732>

Зюзин Игорь Николаевич, к.х.н., в.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2078-890X>

Волкова Нина Николаевна, к.х.н., с.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6834-3649>

Жолудев Анатолий Федорович, к.т.н., в.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6537-9846>

Кислов Михаил Борисович, н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7058-3369>

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., заведующий отделом горения и взрыва ИПХФ РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2603-6795>, SPIN-код: 4846-4840, Scopus Author ID: 6602482280, Web of Science ResearcherID: AAO-5572-2020

### Список литературы

- [1] Черкашин М. И., Кислица П. П., Берлин А. А. О получении высокопроводящих полимеров на основе пара-диэтинилбензола // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 11. С. 2450–2453 [Cherkashin M. I., Kisilitsa P. P., Berlin A. A. On the production of highly conducting polymers based on para-diethynylbenzene // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1967. V. 16. N 11. P. 2335–2337. <https://doi.org/10.1007/BF00911839>].
- [2] Oishi S. S., Botelho E., Luscombe C. K., Rezende M. C. Synthesis and characterization of polyarylacetylene

- for use in the monolithic vitreous carbon processing // Polímeros. 2014. V. 24. N 9. P. 541–546. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1623>
- [3] Li Q., Yu R., Zhu C., Jiao Z. <sup>60</sup>Co  $\gamma$ -rays irradiation modified p-diethynylbenzene as prepolymers to prepare polyarylacetylene with excellent heat resistance // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 114. P. 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.018>
- [4] Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики 1,4-диэтинилбензола // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 14–18. <https://doi.org/10.15372/FGV20190602> [Lempert D. B., Zyuzin I. N., Nabatova A. V., Kazakov A. I., Yanovskii L. S. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet // Comb. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. N 6. P. 644–647. <https://doi.org/10.1134/S0010508219060029>].
- [5] Чаусер М. Г., Вакульская Т. Н., Виноградов Г. А., Черкашин М. И., Берлин А. А. Прямое обнаружение свободных радикалов методом ЭПР при полимеризации соединений ацетиленового ряда // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. Т. 20. № 7. С. 1591 [Chauser M. G., Vakul'skaya T. N., Vinogradov G. A., Cherkashin M. I., Berlin A. A. Direct detection of free radicals by EPR method during the polymerization of compounds of the acetylenic series // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1971. V. 20. N 7. P. 1497. <https://doi.org/10.1007/BF00857434>].
- [6] Tseng W.-Ch., Chen Yu., Chang G.-W. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 2149–2156.
- [7] Гордон Д. А., Володина В. А., Михайлов А. И. Особенности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1955–1962. <https://doi.org/10.7868/S0044453714120085> [Gordon D. A., Volodina V. A., Mikhailov A. I. Characteristics of the radical polymerization of acetylene monomers // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 12. P. 2129–2136. <https://doi.org/10.1134/S0036024414120085>].
- [8] Гордон Д. А., Михайлов А. И. Локализация неспаренного электрона в макрорадикале растущей полимерной цепи при низкой температуре, твердофазная полимеризация п-диэтинилбензола // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 8. С. 1663–1670 [Gordon D. A., Mikkailov A. I. Localization of the unpaired electron in the macroradical of the growing polymer chain in low temperature, solid phase polymerization of p-diethynylbenzene // Polym. Sci. USSR. Ser. A. 1975. V. 17. N 8. P. 1910–1919. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(75\)90082-9](https://doi.org/10.1016/0032-3950(75)90082-9)].

- [9] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Зюзин И. Н., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б. Перспективы использования диэтинилбензола в качестве диспергатора топлив для ракетно-прямоточных двигателей // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 10. С. 1848–1855 [Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Zyuzin I. N., Zholudev A. F., Kislov M. B. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet engines // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 10. P. 1848–1855. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2634-9>].
- [10] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 3. С. 322–342. <https://doi.org/10.1134/S0044461819030071> [Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S. Evaluation of effectiveness of solid fuels based on high enthalpy dispersants for rocket ramjet engines // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 3. P. 367–388. <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>].
- [11] Volkova N. N., Zholudev A. F., Kislov M. B., Suslova E. V., Yanovskiy L. S. Microstructure of 1,4-diethynylbenzene frontal polymerization products // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. ID 012027. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012027>
- [12] Чаусер М. Г., Ермакова В. Д., Черкашин М. И. Структурная направленность процесса полимеризации диацетиленов // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1494–1503 [Chauser M. G., Ermakova V. D., Cherkashin M. I. Structural course of the polymerization of diynes // Russ. Chem. Rev. 1972. V. 41. N 8. P. 687–691. <https://doi.org/10.1070/RC1972v041n08ABEH002085>].
- [13] Xiaowei Zhan, Mujie Yang. Polymerization of p-diethynylbenzene and its derivatives with nickelocene acetylide catalysts containing different phosphine and alkynyl ligands // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. N 17. P. 1263–1266. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20001101\)21:17<1263::AID-MARC1263>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20001101)21:17<1263::AID-MARC1263>3.0.CO;2-X)
- [14] Банцырев Г. Н., Щербаклова И. М., Черкашин М. И., Калихман И. Д., Чигирь А. Н., Берлин А. А. Некоторые принципы термической полимеризации фенилацетилена и 2-метил-5-этинилпиридина // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 8. С. 1762–1768 [Bantsyrev G. N., Scherbakova I. M., Cherkashin M. I., Kalikhman I. D., Chigir' A. N., Berlin A. A. Some principles of the thermal polymerization of phenylacetylene and 2-methyl-5-ethynylpyridine // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1970. V. 19. N 8. P. 1661–1666. <https://doi.org/10.1007/BF00996500>].
- [15] Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. Т. 1. М.; Л.: Химия, 1964. С. 68 [Physical chemistry course. / Ed. by Ya. I. Gerasimov. V. 1. M.; L.: Chemistry, 1964. P. 68. (in Russian)].
- [16] Чаусер М. Г., Родионов Ю. У., Мисин В. М., Черкашин М. И. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 698–741 [Chauser M. G., Rodionov Y. U., Misin V. M., Cherkashin M. I. Polymerisation of acetylenes. The structure and electrophysical properties of polyvinylenes // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. N 4. P. 348–364. <http://dx.doi.org/10.1070/RC1976v045n04ABEH002642>].
- [17] Савада Х. Термодинамика полимеризации / Пер. с англ. под ред. А. А. Берлина и Э. Ф. Олейника. М.: Химия, 1979. С. 36.
- [18] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis // J. Therm. Analysis. 1970. V. 2. N 3. P. 301–324. <https://doi.org/10.1007/BF01911411>
- [19] Kissinger H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // J. Res. Natl. Inst. Stan. 1956. V. 57. N 4. P. 217–220.
- [20] Hofmann J., Zimmermann G., Guthier K., Hebgren P., Homann K.-H. Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure, I. detailed analysis of the reaction products of ethynylbenzene // Liebigs Ann. 1995. N 4. P. 631–636. <https://doi.org/10.1002/jlac.199519950488>
- [21] Guthier K., Hebgren P., Homann K.-H., Hofmann J., Zimmermann G. Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure. II. Analysis of radicals and carbenes from ethynylbenzene // Liebigs Ann. 1995. N 4. P. 637–644. <https://doi.org/10.1002/jlac.199519950489>