

5. H. Mosal, K. Sonogashira, N. Hagihara, J. Organomet. Chem., 26, 217 (1971).
6. И. И. Крицкая, Усп. хим., 3, 3936 (1966).
7. Авгл. пат. 1184 485 (1970); С. А. 72, 100884 (1970).
8. T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Vilkinson, J. Chem. Soc., 1965, 3636.
9. А. Е. Калайджян, К. А. Кургимян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 745—751 (1982 г.)

УДК 547.361.2:292 : 66.095.26.541.11

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, С. Г. ГРИГОРЯН и А. А. МАТНИШЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 X 1981

В результате термохимических расчетов подтверждены энергетически наиболее вероятные пути образования линейных полисопряженных систем в процессах термического превращения винилацетиленна.

Расчет теплового эффекта полимеризации позволяет регулировать технологические процессы с участием винилацетиленна, в том числе его полимеризацию.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Учет теплового эффекта термического превращения винилацетиленна (ВА) позволяет определить преимущественное направление реакции и условие безопасного ведения технологических процессов.

Экзотермическую реакцию термического превращения ВА можно рассчитать, исходя из теории теплового взрыва [1]. Икегами [2], исследовав термическую полимеризацию ВА в газовой фазе при 300—400°, нашел, что индуцируемая начальной реакцией теплота вызывает разложение реакционных продуктов. На основании значения теплоты реакции (40 ккал/моль), рассчитанной по уравнению Франк-Каменецкого [3], автор приходит к ошибочному выводу, что экзотермия процесса связана с образованием циклобутадиена. Исследования полимеризации ВА в жидкой фазе показали, что в предшествующей взрыву реакционной смеси содержится ~50% полимера, но несмотря на преимущественное образование полимеров, авторы все же полагали, что при высоких температурах экзотермический эффект приводит к автокаталитическому процессу, в котором основную роль играют акты димеризации с образованием циклических структур [4]. Исследования состава продуктов превращения ВА при 105° показали наличие 1% димера, 27% олигомеров и 72% полимера [5], а в работе [6] сделан вывод о параллельном протекании двух процессов: полиприсоединения и полимеризации.

В предыдущем сообщении нами было показано, что полимеризация ВА осуществляется статистически по механизму 1,4 и 1,2 с образованием полисопряженных систем [7, 8]. Целью настоящего исследования является нахождение связи между тепловыми эффектами процесса превращения ВА и структурой образующихся полимеров.

Исследование полимеризации ВА проводилось в стальном цилиндрическом автоклаве емкостью  $80 \text{ см}^3$  ( $d=30 \text{ мм}$ ,  $l=120 \text{ мм}$ ), снабженном термопарами. 70—80% объема автоклава заполнялось ВА чистотой 99,67%. Выделение полимера и олигомерных продуктов проводили по методике [7].

Расчет теплоты реакции проводился для процесса теплового взрыва автокаталитической реакции по уравнению Франк-Каменецкого [3]

$$H = \frac{\delta \cdot \lambda \cdot N_0 \cdot R \cdot T_0^2}{E \cdot r^2 \cdot k \cdot a^3 \cdot e^{-\frac{E}{RT_0}}} \quad \text{I}$$

где значение коэффициента  $\delta$  для цилиндрического сосуда (автоклава) равно 2; коэффициент теплопроводности  $\lambda = 5,7 \cdot 10^{-5} \text{ кал/см} \cdot \text{с} \cdot \text{град}$  [9]. Температура начала экзотермической реакции  $T_0 = 408^\circ\text{K}$  [10], радиус автоклава  $r = 15 \text{ мм}$ .

Число прореагировавших молекул ВА в единице объема можно найти из уравнения

$$a = \frac{nPT_0}{\nu P_0 T} 10^{18} = \frac{0,225 \cdot 23120 \cdot 273}{8 \cdot 690 \cdot 408} = 10^{18} = 6,39 \cdot 10^{17} \quad \text{II}$$

где молярная концентрация полимера  $n = 0,225$  [7];  $P_0$  и  $T_0$  — давление и температура при нормальных условиях;  $P = 34 \times 680 = 23120 \text{ мм}$

*рт ст*, давление в автоклаве при  $T = 408^\circ\text{K}$  (в предвзрывном периоде), объем автоклава  $V = 80 \text{ см}^3$ .

Энергию активации  $E$  можно рассчитать из индукционного периода взрывной реакции по уравнению III

$$E = \frac{RTd \lg w}{dT} \quad \text{III}$$

где скорость реакции  $w = \frac{1}{\tau}$ . Полученные результаты приведены в таблице.

Подставив значение  $\tau$  и  $T$  в уравнение III, получим значения  $E_i$  при разных температурах. Среднее значение энергии активации  $E$  (рис. 1) в интервале температур 135—170° равно

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n E_i}{n} = \frac{24070 + 23026 + 21690 + 21094}{4} = 22700 \text{ кал/моль} \quad \text{IV}$$

откуда

$$e^{-\frac{E}{RT_0}} = e^{\frac{-22700}{1,9 \cdot 5 \cdot 408}} = 0,67 \cdot 10^{-12}$$

Константа скорости бимолекулярной реакции  $k$  [11] рассчитана по уравнению V

$$k = \frac{1}{bt} - \frac{x}{b-x}$$

V

где  $t$  — время реакции,  $b$  — концентрация ВА,  $x$  — концентрация полимера, откуда  $k = 4,03 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Таблица

Параметры процесса термического превращения винилацетилена

Температура, °К	Индукционный период взрыва, $\tau$ , с	Энергия активации $E$ , кал/моль
408	6190	24070
413	4318	23026
423	2188	21690
433	1188	21094
443	674	15402
453	458	15140
463	318	15036
473	225	14767
483	163	15475
493	120	

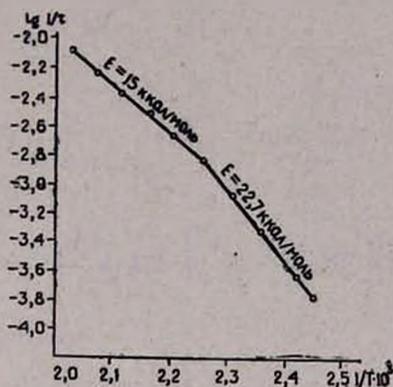


Рис. 1. Зависимость  $\lg \frac{1}{\tau}$  от  $\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$ .

Подставляя найденные значения в уравнение I получим

$$H = \frac{2,5,7 \cdot 10^{-5} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,985 \cdot 408}{22700 \cdot 2,25 \cdot 4,03 \cdot 10^{-8} \cdot 0,67 \cdot 10^{-12} \cdot 40,9 \cdot 10^{24}} = 40200 \text{ кал/моль}$$

Полученное значение теплоты реакции хорошо совпадает с величиной, найденной в работе [2].

Анализ реакционной смеси в предвзрывном периоде показал наличие порядка 50% полимера, откуда можно допустить, что экзотермический процесс взрывного превращения ВА связан с полимеризацией.

Ниже приведены наиболее вероятные процессы термического превращения ВА.

Тепловые эффекты рассчитаны из значений энергии связей по Полингу [12]. Величина 13,2 ккал/моль в уравнениях VI и VII и 3,2 ккал/моль в уравнении IX соответствуют минимальным значениям общего напряжения в циклах (для насыщенных циклоалкенов) [13]. Величина 7 ккал/моль в уравнении XI соответствует дополнительному резонансному выигрышу энергии в результате образования полисопряженных систем [14].

Из сравнения тепловых эффектов образования приведенных выше структур с экспериментально найденным значением  $H$  следует, что энергетически наиболее выгодным является образование элементарного звена 4 или 2. Однако структурные исследования полимера позволяют исключить структуру 2.



ты *H*. С этой целью нашли применение флегматизаторы—инертные по отношению к ВА вещества со значительной теплоемкостью, являющиеся одновременно абсорбентами газообразного ВА, такие как ксилол ( $C_{25}=43,8$  кал/моль·град), толуол ( $C_{25}=39,7$  кал/моль·град) и бензол ( $C_{25}=32,5$  кал/моль·град). Для указанных соединений нами экспериментально найдена зависимость температуры взрыва от их молярной концентрации в смеси с ВА (рис. 2). Подставляя значения критической концентрации флегматизатора, теплоемкости ВА и флегматизатора при данной температуре взрыва в формулу для общей теплоемкости системы [15], получим:

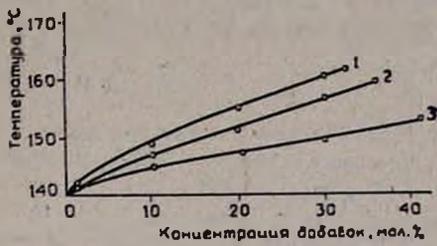


Рис. 2. Зависимость температуры взрыва от молярной концентрации добавки. 1 — ксилол, 2 — толуол, 3 — бензол.

$$C_{об} = C_a + \frac{a}{b} C_b \quad XII$$

где  $C_a$ —теплоемкость ВА,  $a$ —молярная концентрация ВА,  $C_b$ —теплоемкость флегматизатора,  $b$ —молярная концентрация флегматизатора.

$$C = C_{25} [1 + w_0 (t - 25)] \quad [16]$$

$w_0 = 0,002$  для органических веществ. Находим  $C_{об.кр.} = 66$  ккал/моль·град, т. е. это та минимальная теплоемкость системы, ниже которой автокаталитический процесс полимеризации приводит к взрыву.

На основании найденного значения теплоты полимеризации можно рассчитать состав реакционной среды для безопасного ведения технологических процессов с участием ВА.

### ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԻՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԹԵՐՄՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ԶԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Է. Տ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ս. Դ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ

Թերմոքիմիական հաշվարկների արդյունքի հիման վրա հաստատված է գծային բազմազուգորդված համակարգի առաջացման էներգետիկ ամենահավանական ճանապարհները վինիլացետիլենի թերմոքիմիական պրոցեսում:

Պոլիմերիզացիայի ջերմային էֆեկտի հաշվարկը հնարավորություն է տալիս կարգավորել վինիլացետիլենի ներկայությամբ տեխնոլոգիական պրոցեսները ի թիվս նրա պոլիմերիզացիան:

### THERMOCHEMICAL INVESTIGATIONS IN VINYLACETYLENE POLYMERIZATION

E. T. POGOSSIAN, S. G. GRIGORIAN and A. A. MATNISHIAN

The most possible energetic routes of a linear multiconjugated system formation in the thermal vinylacetylene polymerization process

have been established on the basis of results obtained from thermochemical calculations. The estimation of the thermal polymerization effect permits to regulate the technological processes connected with vinylacetylene, including its polymerization.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
2. Т. Ikegami, Rev. Phys. Chem., Japan, 33, 15 (1963).
3. Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 18, 328 (1944).
4. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
5. Н. В. Дукстра, J. Am. Chem. Soc., 56, 1625 (1934).
6. И. М. Долгопольский, Э. Ф. Доблер, А. П. Яшина, П. Н. Трофимова, ЖПХ, 31, 1234 (1958).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
8. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, А. М. Арзуманян, С. Г. Мацоян, ДАН СССР, 257, 1384 (1981).
9. Н. Senftleben, H. Gladsch. Ztschr. Phys., 125, 653 (1949).
10. J. Buehler, R. Freeman, R. Kelster, M. McCreedy, B. Pesetsky, D. Watter, Chem. Engin., 77, 77 (1970).
11. Е. А. Мельвин-Хьюз, Равновесие и кинетика реакции в растворах, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 134.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. Мищенко, 11974, стр. 82.
13. Дж. Робертс, М. Касерио, Основы органической химии, Изд. «Мир», т. I, 1978.
14. R. Orr, Polymer, 5, 187 (1964).
15. О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939).
16. В. М. Монохов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 751—755 (1982 г.)

УДК 541.64+547.39+547.37

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛПРОПИОЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Л. А. АКОПЯН, И. С. ЦАТУРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 XII 1981

Установлено, что пропиоловая кислота и метилпропионат в присутствии  $PdCl_2$  подвергаются параллельно линейной полимеризации и циклотримеризации. Показано, что продукт полимеризации пропиоловой кислоты имеет соположенное строение из-за спонтанно протекающих под влиянием поляспряженной системы декарбоксилирования и ангидридризации. Приведены некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 9.

Ранее было показано, что полимеризации пропаргильных соединений в присутствии солей меди и палладия способствуют заместители, повышающие степень поляризации тройной связи [1]. Было показано также, что  $\alpha$ -ацетиленовые кислоты под влиянием солей меди подвергаются мягкому декарбоксилированию [2].