

SYNTHESIS OF POLYAMIDES AND POLYESTERS ON THE BASIS OF DIPYRAZOLIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

A. S. POGHOSSIAN, G. A. ELIASIAN, G. V. HASRATIAN,
A. Kh. MAKHMUDIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

Di-3/5-Methylpyrazolides of adipic and terephthalic acids have been used as comonomers in polyamidation and polyesterification reactions. The properties of the polymers thus obtained have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. A. Staab, Chem. Ber., 90, 1326 (1957).
2. F. Hayano, H. Komoto, J. Polym. Sci., A-1, № 10, 1260 (1972).
3. Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 37, 153 (1984).
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 328.

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 502—507 (1985 г.)

УДК 541.115 : 547.314.2'361.2

ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ И ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, В. А. МУРАДЯН и С. Г. ГРИГОРЯН

Научно-производственное объединение «Нацрт», Ереван

Поступило 8 IV 1985

На основании сравнения экспериментально найденных количеств добавок, флегматизирующих экзотермическую реакцию полимеризации винилацетилена, с теоретически рассчитанными, определена критическая теплоемкость смеси винилацетилена с разными добавками органических соединений, равная 66 кал/моль·град, выше которой не имеет места взрывной распад винилацетилена.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 14.

Экзотермический процесс полимеризации винилацетилена (ВА) на производстве часто приводит к авариям, нередко сопровождающимся взрывом. Исходя из вышесказанного возникла необходимость систематического исследования происходящих процессов [1, 2] для обеспечения безопасного ведения технологических процессов, связанных с синтезом и дальнейшей переработкой ВА [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования флегматизирующего и ингибирующего действий органических соединений на взрывную реакцию термической полимеризации ВА.

Для торможения как реакции полимеризации, так и связанного с нею разложения ВА, в качестве флегматизаторов использованы ароматические соединения, а ингибиторов—органические кислоты, альдегиды и спирты. В качестве первых исследовались ксилол, толуол и бен-

зол. Выбор этих веществ обусловлен их широким применением в условиях производства в качестве абсорбентов [4], а также разбавителей при транспортировке.

Опытные данные показали (табл. и рис. 1), что добавление ароматических соединений к ВА значительно повышает температуру разложения смеси. При этом ксилол как вещество, обладающее наибольшей теплоемкостью (43,8 кал/моль·град), повышает температуру разложения ВА больше, чем толуол (39,7 кал/моль·град) и бензол (32,6 кал/моль·град).

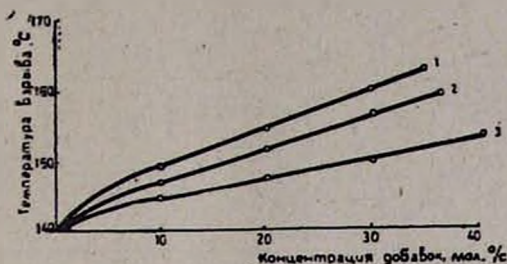


Рис. 1. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-ароматические соединения) от мольной концентрации добавок: 1 — ксил, 2 — толуол, 3 — бензол.

В предвзрывном периоде при граничных условиях, когда количество выделенного тепла больше или равно теплопоглощению, для бимолекулярной реакции, в условиях, близких к адиабатическим, справедливо уравнение [5]

$$\frac{Qa}{cT_0} \geq \frac{3RT_0}{E_a} \quad (1)$$

Отсюда теплоемкость смеси

$$c \leq \frac{QaE_a}{3RT_0^2} \quad (2)$$

где Q — теплота полимеризации ВА, 40200 кал/моль [6]; a — мольная концентрация полимеров ВА, 0,225 [7]; R — универсальная газовая постоянная, 1,985 кал/моль·град; T_0 — нижний предел температуры экзотермической реакции жидкого ВА, 396 К [8]; E_a — мольная энергия активации экзотермической реакции.

Для оценки величины мольной энергии активации (E_a) экзотермической реакции использовали уравнение Поляни—Семенова [9].

$$E_a = A - \alpha Q \quad (3)$$

где A — постоянная величина, равная (11,4 ± 1,3) [10], α — тепловой коэффициент, равный 0,25

$$E_a = (11,4 \pm 1,3) - 0,25Q \quad (4)$$

Однако по Тюдешу [11], при больших значениях Q , α уменьшается до 0,23. При подстановке числового значения Q в формулу (4) получается величина мольной энергии активации, равная 3450 кал/моль.

Подставляя в правую часть соотношения (2) значения Q и T_0 , полученные опытным путем, определяем значение теплоемкости системы

до граничных условий взрыва: $C \leq 66$ кал/моль·град. Таким образом, $C_{00} = 66$ кал/моль·град является той минимальной теплоемкостью системы, ниже которой автокаталитический процесс полимеризации приводит к взрыву, а выше—предотвращается взрывной распад ВА.

При расчете общей теплоемкости смеси ВА с ароматическими соединениями определены числовые значения предельных концентраций флегматизаторов (табл.).

Таблица

Влияние теплоемкостей добавок на термическое разложение винилацетилена

Наименование добавок	Теплоемкость при 25°С, кал./моль·град	Флегматизация и ингибирование до критической концентрации			Флегметизация и ингибирование выше критической концентрации	
		температура разложения смеси, °С	концентрация, мол. %	теплоемкость, кал./моль·град	концентрация добавок, мол. %	теплоемкость, кал./моль·град
Ксилол	43,80	162	34	64,92	35	66,23
Толуол	39,67	160	37	65,24	38	66,47
Бензол	32,60	153	42	65,60	43	66,60
Метиловый спирт	19,50	186	47	60,40	48	61,30
Этиловый спирт	26,63	175	40	59,47	41	61,15
Изопропиловый спирт	35,50	160	37	59,05	38	61,05
Муравьиный альдегид	17,40	192	47	58,33	48	59,20
Уксусный альдегид	22,90	168	40	58,20	41	59,12
Пропионовый альдегид	28,00	173	37	58,15	38	59,08
Муравьиная кислота	23,90	198	36	56,31	37	57,17
Уксусная кислота	28,50	190	33	56,40	34	57,30
Пропионовая кислота	36,05	174	31	56,70	32	57,70

Теплоемкость жидкого ВА найдена по сумме теплоемкостей составляющих элементов $C_{ж} = 2,8$ кал/моль·град, $H_{ж} = 4,3$ кал/моль·град при 25° [12] и, следовательно, для $C_4H_4-C = 28,4$ кал/моль·град.

Для определения теплоемкостей компонентов при температурах выше 25° использовали уравнение [13]

$$C_t = C_{25} [1 + w_0(t - 25)], \quad (5)$$

где w_0 — температурный коэффициент (для большинства органических веществ $w_0 = 0,002$).

Общая теплоемкость смеси ВА с флегматизаторами при температуре разложения ВА определяется выражением [14]

$$C_{00} = C_t^a + \frac{b}{a} C_t^b,$$

где C_t^b — мольная теплоемкость добавки при данной температуре, b — мольная концентрация добавки в смеси, a — мольная концентрация ВА в смеси.

Значения общих теплоемкостей смесей ВА с флегматизаторами приведены в таблице, из которой следует, что при теплоемкости смеси (ВА+ксилол) менее 66 кал/моль·град ($b_{\text{КСЛ}}=34$ мол.%) она разлагается при 162°, в то время как выше граничных условий ($b_{\text{КСЛ}}=35$ мол.%), когда $C_{\text{об}} \geq 66$ кал/моль·град, смесь не претерпевает разложения вплоть до 200°, а превращается в заполимеризовавшуюся массу желтого цвета.

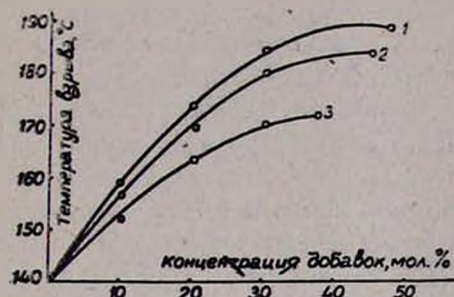


Рис. 2. Зависимость температуры взрыва смеси (винилацетилен-альдегиды) от мольной концентрации добавок: 1 — муравьиного, 2 — уксусного, 3 — пропионового альдегидов.

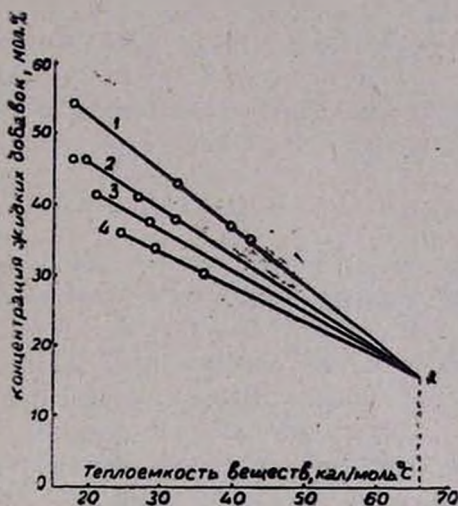


Рис. 3. Зависимость концентраций жидких добавок к винилацетилену от их теплоемкостей: 1 — ароматические соединения, 2 — органические спирты, 3 — органические альдегиды, 4 — органические кислоты.

Опытные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что ацетальдегид, который образуется в качестве побочного продукта гидратации ацетилена при получении винилацетилена, повышает температуру разложения ВА значительно больше (см. табл.), чем ароматические соединения. Такое же влияние оказывают муравьиный и пропионовый альдегиды, причем в гомологическом ряду альдегидов, в отличие от ароматических углеводородов, наблюдается повышение температуры разложения смеси с ВА.

Исследования показали, что аналогичная картина наблюдается и в двух других рядах: кислот и спиртов. Как видно из таблицы, критическая теплоемкость альдегидов в смеси с ВА составляет ≈ 59 кал/моль·град, кислот — ≈ 57 , спиртов — ≈ 61 , что на 5—9 кал/моль·град меньше, чем в случае ароматических углеводородов. Это, вероятно, связано с дополнительным химическим воздействием добавок. Так, например, в случае добавок кислот удалось обнаружить в реакционной смеси стирол (методом ГЖХ), а также были выделены сополимеры винилацетилена со стиролом.

Каждому гомологическому ряду присущи свои особенности. Однако сходимость кривых зависимостей концентраций добавок гомологических рядов от общей теплоемкости смеси в точке А (рис. 3), соответствующей значению $C=66$ кал/моль·град, возможно, указывает

на общность механизма торможения процесса в различных системах флегматизации экзотермической реакции полимеризации ВА.

Таким образом, исследование процессов флегматизации и ингибирования экзотермической реакции полимеризации ВА различными классами органических соединений показывает, что указанные процессы в каждом гомологическом ряду имеют свои особенности, внутри каждого гомологического ряда флегматизирующее действие разбавителя коррелируется с его теплоемкостью. При этом роль ингибиторов, вероятно, не ограничивается изменением тепло-физических свойств системы, а в определенной степени связана и с химическими превращениями.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ выполнен на приборе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности, колонка 2000×4 мм, 5% apiezon L на chromosorb W—AW, газ-носитель—гелий, 60 мл/мин, температура колонки 120, испарителя 200°. ИК спектр сополимера снимали на тонких пленках на спектрометре UR-20.

Опыты проводили в стальных гильзах объемом 5,4 см³, снабженных разрывным диском толщиной 0,3 мм, выдерживающим давление более 150 ат. Гильзы помещали в печь-термостат, температуру которой повышали со скоростью 1°/мин через «программатор температур». В одну из гильз, заполненную глицерином, вводили хромель-копелевую термопару, соединенную с электронным потенциометром ЭПП-09, градуированным от 0 до 300°. В печь-термостат помещали еще 5 гильз, одну—с чистым винилацетиленом (холостой опыт), в 4 других—смесь винилацетилена с соответствующей добавкой в количестве ~10, ~30, ~50, ~70 вес.%. Все холостые опыты сопровождались взрывом при достижении температуры 140°.

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՋԵՐՄԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ԴԱՆԴԱԴՆՑՈՒՄԸ ԵՎ ԱՐԳԵԼԱԿՈՒՄԸ

Է. Տ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ս. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Վինիլացետիլենի էկզոթերմիկ պոլիմերացումը դանդաղեցնող հավելումների գործնականորեն գտնված և տեսականորեն հաշված քանակների համեմատությամբ որոշված է վինիլացետիլենի և օրգանական միացությունների սարքեր հավելումների խառնուրդի կրիտիկական ջերմունակությունը (66 կալ մոլ. չափ.), որից բարձր արժեքների դեպքում տեղի չի ունենում վինիլացետիլենի պայթյունով քայքայումը:

REFLUXING AND INHIBITION OF THERMAL POLYMERIZATION OF VINYLACETYLENE

E. T. POGHOSSIAN, V. H. MURADIAN and S. G. GRIGORIAN

The critical heat capacity of a mixture of vinylacetylene with various organic compounds has been determined by comparing the mag-

nitide of the refluxing ratio and inhibition of the exothermic vinylacetylene polymerization reaction with that evaluated by theory, it was found to be equal to 66 cal/mole °C. No destructive explosion of vinylacetylene takes place above this value.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. Buehler, R. Freeman, R. Keister, McCready, B. Pesetsky, D. Watter. Chem. Engin, 10, 77 (1970).
2. G. Ritzel, W. Berthold, Chem. Eng. Techn., 45, 131 (1973).
3. T. Ikegami, Rev. of Phys-Chem. of Japan, 33, 1 (1963).
4. Е. Б. Бадасян, Т. Н. Рахманькова, Основы технологии синтеза хлоропренового каучука, Изд. «Наука», М., 1971, стр. 19.
5. А. С. Соколик, Самовоспламенение в газах и парах, Изд. «Наука», М., 1960, стр. 13.
6. Э. Т. Погосян, С. Г. Григорян, А. А. Матнишян, Арм. хим. ж., 34, 342 (1981).
7. А. А. Матнишян, С. Г. Григорян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 35, 745 (1982).
8. С. Т. Барсамян, Э. Т. Погосян, Арм. хим. ж., 31, 901 (1978).
9. M. Evans, M. Polany, Trans. Faraday Soc., 32, 1333 (1936).
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 427.
11. Ф. Тюдди, Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, Изд. «Мир», М., 1966, стр. 66.
12. Краткий справочник физ.-хим. величин, под ред. К. Мищенко, 1974, стр. 82.
13. В. М. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972, стр. 373.
14. О. М. Тодес, ЖФХ, 13, 868 (1939).

Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 507—509 (1985 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127.542.98.546.654

МИГРАЦИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА ОТ ГИДРИДА К СОСЕДНИМ ЧАСТИЦАМ

Е. А. ПОЛАДЯН, П. С. ГУКАСЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 I 1985

В работах [1, 2] показано каталитическое действие гидридов в различных процессах, протекающих в присутствии водорода. В частности, в [1] установлено, что водород, активированный гидридами, может мигрировать и на различных инертных поверхностях вступать в реакцию с C_2H_4 и O_2 при сравнительно низких температурах. В [2] показано, что активированный этим же методом водород может привести к десульфуризации различных неорганических сульфидных соединений. Температура начала процесса при этом снижается на 300—400°.

Исходя из полученных данных можно предположить, что каталитическое действие гидридов обусловлено присутствием атомарного во-