

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА КАТИОНЗАМЕЩЕННЫМИ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Т. А. Кусницина, В. М. Ермолко

По современным представлениям каталитическая активность алюмосиликатов в реакциях крекинга, алкилирования, изомеризации, полимеризации объясняется наличием в них кислот типа Льюиса или Бренстеда [1—3]. Механизм каталитического действия алюмосиликатов состоит в том, что имеющиеся на их поверхности центры с электронной недостаточностью активируют непредельные молекулы, взаимодействуя с π-электронами; при этом образуются комплексы иона карбония. Обычно такими центрами являются ионы водорода или ионы алюминия; последние неизбежно появляются на обменных местах активированных кислотой водородных алюмосиликатных катализаторов в результате самопроизвольного превращения их в алюминийзамещенные [4]. По-видимому, роль электроноакцепторных центров могут выполнять не только ионы алюминия, но и ионы других элементов, у которых хорошо выражена способность к образованию координационных комплексов, например цинка, кадмия, меди, кобальта, индия. В то же время ионы щелочных и щелочноземельных металлов, для которых мало характерны устойчивые соединения с электронодонорными лигандами, будучи фиксированы на поверхности алюмосиликатных катализаторов, не образуют донорноакцепторных комплексов с ненасыщенными углеводородами и, следовательно, катализаторы, содержащие эти катионы, должны оказаться неактивными. Настоящее исследование предпринято с целью проверки этого предположения. В работе изучена каталитическая активность в реакции полимеризации стирола алюмосиликатов, содержащих обменные катионы калия, натрия, меди, цинка, кадмия, бария, алюминия, индия и кобальта. Параллельно проведено исследование адсорбционной способности катализаторов по парам бензола. Изотермы адсорбции и десорбции по бензолу использовали для суждения о способности исследуемых катализаторов к взаимодействию с π-донорами.

Экспериментальная часть

Катионзамещенную форму катализаторов получали из водной суспензии натрийкальциевого пыжевского бентонита троекратной обработкой его в течение суток однородным раствором хлорида (или сульфата) соответствующего металла. Избыток соли удаляли многократной отмыvkой метанолом до отрицательной реакции на ион хлора (или, соответственно, сульфат-ион), после чего катализатор промывали 6—7 раз свежеперегнанным бензолом, осторожно высушивали при 30—40° в течение 0,5 часа и при 130° в течение 1 часа. Перед опытом навеску катализатора активировали в реакционном сосуде при 130° в течение 1,5 часа.

Очистка веществ и методика примененного дилатометрического метода описаны ранее [4].

Исследование сорбционных свойств катализаторов по бензолу выполнено в вакуумной установке с кварцевыми весами. Предварительное вакуумирование образцов производили при 120° в течение 3 час. Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола получены при 20°.

Результаты эксперимента и обсуждение

В качестве критерия активности полученных катализаторов была использована начальная скорость полимеризации стирола в растворе в бензоле (концентрации 2,61 моль/л). Скорость полимеризации определяли для каждого катализатора в зависимости от количества его в реакционном сосуде. Скорости полимеризации стирола катализаторами, насыщен-

ными различными обменными катионами, приведены в таблице. Для выяснения соотношения между контракцией и конверсией в некоторых опытах было проведено осаждение образовавшегося полимера метиловым спиртом. Осажденный полимер был высущен при комнатной температуре и доведен до постоянного веса при 40°. Сравнение веса осажденного полимера и количества образовавшегося полимера, рассчитанного по дилатометрическим данным, показало, что различие между этими величинами

Начальные скорости полимеризации стирола в растворе в бензоле (2,61 моль/л) кationзамещенными алюмосиликатами

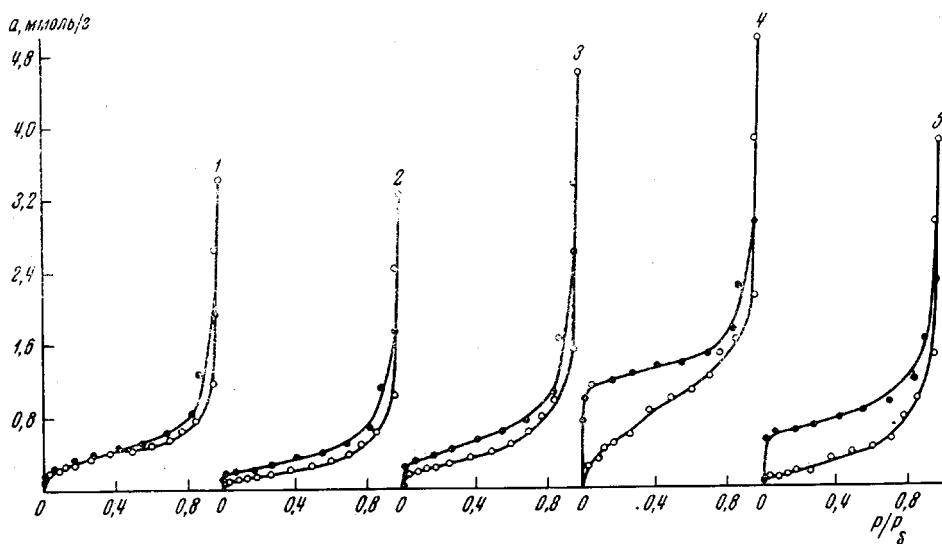
Количество катализатора, мг	$v, \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{сек}} \cdot 10^4$	Количество катализатора, мг	$v, \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{сек}} \cdot 10^4$
Na ⁺ -замещенный катализатор		Cd ²⁺ -замещенный катализатор	
311,2	0	79,1	1,6
		99,6	3,3
K ⁺ -замещенный катализатор		130,0	4,4
327,5	0	Al ³⁺ -замещенный катализатор	
Cu ²⁺ -замещенный катализатор		36,0	3,7
232,3	3,8	40,6	5,8
243,4	8,8	45,5	10,2
273,5	27,5	In ³⁺ -замещенный катализатор	
Ba ²⁺ -замещенный катализатор		34,2	1,3
150,1	0	45,3	3,3
243,2	0	54,0	4,6
304,4	0	Co ²⁺ -замещенный катализатор	
Zn ²⁺ -замещенный катализатор		44,0	7,9
59,0	1,5	54,7	16,8
69,3	10,3	62,6	19,6
74,1	16,5		
78,4	33,8		

составляет 6—13 %. Количество осажденного полимера всегда было меньше рассчитанного, что, вероятно, связано с потерей низкомолекулярных фракций, растворимых в смеси метиловый спирт — бензол. Только в опытах с Cu²⁺-замещенным катализатором количество полимера, найденное методом осаждения метиловым спиртом, оказалось значительно большим (на 35—36 %) рассчитанного по уменьшению объема. Этот эффект можно объяснить тем, что начальная скорость полимеризации стирола Cu²⁺-замещенным катализатором велика, и значительное количество полимера успевает образоваться в короткое время после приливания раствора к катализатору до начала кинетических изменений. Поэтому приведенная в таблице скорость полимеризации Cu²⁺-замещенным катализатором, рассчитанная по дилатометрическим данным, является заниженной по сравнению с действительной.

Можно принять, что полимеризующая способность полученных алюмосиликатных катализаторов связана с электроноакцепторными свойствами обменных катионов. Исходя из этого, была сделана попытка найти корреляцию между катализитической активностью катионзамещенных алюмосиликатов и электроноакцепторными свойствами их поверхности. С этой целью для Na⁺-, Cu²⁺-, Zn²⁺-, Al³⁺-, Co²⁺- и In³⁺-замещенных катализаторов параллельно измерению их активности в реакции полимеризации стирола были получены изотермы адсорбции и десорбции паров бензола, который, как известно, является слабым π-донором [5]. Изотермы адсорбции для некоторых катализаторов представлены на рисунке.

Na⁺-замещенный катализатор оказался неактивным в реакции полимеризации стирола (см. таблицу). Изотерма адсорбции для него имеет

характер, типичный для природных алюмосиликатов [6, 7]. Изотерма обратима в области низких относительных давлений, а при более высоких давлениях имеется область адсорбционного гистерезиса. Катализаторы, содержащие обменные катионы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} и In^{3+} , активно полимеризовали стирол (см. таблицу); для них получены изотермы с десорбционной ветвью, уходящей в область малых относительных давлений. Такое расширение области гистерезиса до самых малых давлений наблюдалось Киселевым с сотр. [8]. По мнению исследователей, гистерезис в



Зависимость сорбции a паров бензола на алюмосиликатных катализаторах (ммоль/г) от относительного давления P / P_s бензола

1 — Na^+ ; 2 — In^{3+} ; 3 — Al^{3+} ; 4 — Co^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; ○ — адсорбция, ● — десорбция

этом случае носит хемосорбционный характер, т. е. объясняется не обычной капиллярной конденсацией, а химическим взаимодействием на поверхности. Таким образом, характер изотерм адсорбции бензола Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Al^{3+} - и In^{3+} -замещенными алюмосиликатами говорит об имеющей здесь место хемосорбции, которая может быть обусловлена образованием π-комплексов между молекулами бензола и поверхностью этих катализаторов. Тем более вероятно образование поверхностных донорноакцепторных комплексов при адсорбции на этих катализаторах стирола. Можно предполагать, что результатом такого донорноакцепторного взаимодействия является инициирование реакции полимеризации.

Выводы

Каталитическая активность катионзамещенных алюмосиликатов в реакции полимеризации стирола определяется характером обменных ионов на их поверхности, а именно, способностью этих ионов образовывать донорноакцепторные комплексы с молекулами непредельных углеводородов. В соответствии с этим Na^+ -, K^+ - и Ba^{2+} -замещенные катализаторы являются неактивными, в то же время Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Cd^{2+} -, Al^{3+} -, In^{3+} - и Co^{2+} -замещенные проявляют значительную активность.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, Успехи химии, 28, 1523, 1959.
2. A. Krause, Industr. and Engng Chem., 51, 1358, 1959.
3. J. A. Bittles, A. K. Chaudhuri, S. W. Benson, J. Polymer Sci., A2, 1847, 1964.
4. Т. А. Кусаницына, И. К. Островская, Высокомолек. соед., А9, 2510, 1967.
5. С. П. Мак-Глиин, Успехи химии, 29, 1149, 1960.
6. В. Т. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. и., 1952, 583.
7. Г. В. Цицишвили, Д. Н. Барнабишвили, Докл. АН СССР, 101, 711, 1955.
8. Б. П. Беринг, В. П. Древинг, А. В. Киселев, В. В. Серпинский, М. Д. Сурова, К. Д. Щербакова, Коллоидн. ж., 14, 399, 1952.

УДК 66.095.26:678.763

цис-1,4-ПОЛИХЛОРОПРЕН

Г. А. Чухаджян Э. О. Ажанджян Н. Г. Карапетян

Эмульсионный полихлоропрен, выпускающийся в настоящее время промышленностью, имеет преимущественно *транс*-1,4-структуру [1].

С открытием катализаторов Циглера — Натта были предприняты попытки подвергнуть стереоспецифической полимеризации хлоропрен на металлоорганических катализаторах. Ожидалось, что по аналогии с *цис*-1,4-полибутиданом и полизопреном, *цис*-1,4-полихлоропрен будет обладать цennыми эксплуатационными качествами [2].

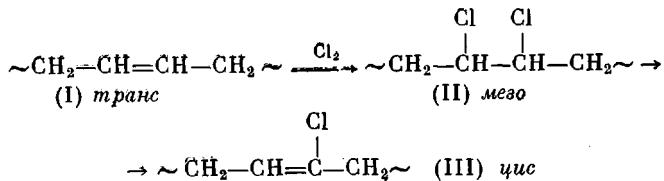
Однако все попытки получения *цис*-1,4-полихлоропрена на комплексных катализаторах $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_4$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr} - \text{TiCl}_4$ окончились неудачно. Получался порошкообразный нерастворимый циклополимер с низким содержанием хлора [3]. Линейный же полимер, полученный с низким выходом в присутствии литийбутила и $\text{Ti}(\text{OR})_4 - \text{R}_x\text{AlG}_y$, вопреки ожиданиям, имеет 1,4-*транс*-структуру [4, 5].

В 1963 г. появилось сообщение о получении *цис*-1,4-полихлоропрена косвенным путем — полимеризацией 2(три-*n*-бутилолово)1,3-бутадиена с последующим превращением полимера в полихлоропрен. По данным авторов, содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимере составляет 80% [6].

Синтез полимера по этой методике, как впоследствии выяснилось [7], является довольно сложным и малодоступным. Нами предлагается новый, более простой путь получения *цис*-1,4-полихлоропрена.

Способ основан на известном в органической химии методе инверсии связей [8]. *транс*-Этиленовое производное осторожно хлорируют в *мезо*-дихлорид, полученный дихлорид дегидрохлорируют в *цис*-хлоралкан и далее переводят в *цис*-этиленовое производное; аналогично из *цис*-олефина можно перейти к *транс*-олефину.

Способ нами был использован для синтеза различных *цис*- и *транс*-хлоролефинов, моделирующих 1,4-*цис*- и *транс*-присоединение в полихлоропрене [9]. Тогда же возникла идея о распространении этой реакции на макромолекулярные системы с целью получения *цис*-1,4-полихлоропрена из *транс*-1,4-полибутидана путем следующих полимераналогичных превращений:



Получение. *транс*-1,4-Полибутидан получали по [11]. Содержание *транс*-1,4-звеньев в полимере составляло не менее 99%. Хлорирование *транс*-1,4-полибутидана производили в хлороформе (29 г/л) в присутствии PCl_5 (0,125 г на 14,5 г полимера) в качестве катализатора.

Во избежание побочной реакции металепсии и образования трихлорида реагционную колбу снаружи покрывали черной краской и скорость пропускания хлора регулировали так, чтобы температура в реакционной среде была не выше -15° . Пропускание хлора прекращали после поглощения рассчитанного количества.