

## ЛИТЕРАТУРА

- Гутри Дж. Д. В кн.: Целлюлоза и ее производные. М.: Мир, 1974, т. 2, с. 425.
- Роговин З. А., Гальбрайх Л. С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Мир, 1979, с. 166.
- Вольф Л. А., Емец Л. В., Костров Ю. А., Перепечкин Л. П., Шамолина И. И. Волокна с особыми свойствами. М.: Химия, 1980, с. 41.
- Мкртчян Л. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР, 1976.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию  
14.XI.1980

УДК 541(128+64):542.954

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ПРИ СИНТЕЗЕ ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Потапов Г. П., Федорова Э. И., Малыгина О. А.,  
Попов В. Г., Сметанюк В. И.*

Сравнительно недавно был предложен новый тип катализитических систем для полимеризации олефинов, представляющие собой в рабочем состоянии проницаемые для реагентов и продуктов реакции гелеобразные частицы, в объеме которых иммобилизованы соответствующие активные центры [1–3]. Было показано, что гель-иммобилизованные катализитические системы в отличие от гомогенных аналогов обладают высокой термической стабильностью и стационарным катализитическим действием; продукты полимеризации по мере образования способны удаляться из фазы гелия незагрязненными (катализатором) и, следовательно, не нуждающимися в специальной очистке. В качестве носителей для синтеза указанных катализитических систем в упомянутых работах были использованы, как правило, неполярные эластомеры, к которым методом радиальной привитой сополимеризации прививали полярные полимеры (содержащие функциональные группы, необходимые для химической иммобилизации в геле катализитических центров), например поливинилпиридин, полиакриловую кислоту и т. п.

В настоящей работе были синтезированы полимерные носители, содержащие в своем составе фрагменты оснований Шиффа, методом полимер-аналогичных превращений. В качестве одного из примеров, иллюстрирующих возможные области применения поликомплексов титана с основанием Шиффа, рассмотрена реакция полимеризации этилена.

В качестве исходного продукта для синтеза полимерного носителя использовали синтетический каучук этилен-пропилен-диеновой (СКЭПД) со следующими характеристиками: непределность 1,13 мол.%, средняя молекулярная масса 80 000–250 000. Каучук очищали двукратным переосаждением ацетоном из гептанового раствора. Очищенный таким образом каучук подвергали бромированию в 5%-ном растворе  $CCl_4$ . Бромирование вели раствором брома в  $CCl_4$  (объемное соотношение 1:5) при 60° в течение 4–5 ч.

Основания Шиффа различного строения синтезировали конденсацией салицилого альдегида с этилендиамином, монозстанодиамином, метилендиамином. Замещение водорода гидрокси-группы на натрий они были затем переведены в соответствующие натриевые производные.

Введение основания Шиффа в состав каучука проводили по ионному методу [4] обработкой раствора бромированного каучука в  $CCl_4$  натриевым производным основания Шиффа, растворенным в минимальном количестве ДМФ, при 60° в течение 4–5 ч. По окончании реакции образующуюся гелеобразную массу сушили на воздухе и гранулировали. Гранулы многократно отмывали смесью ДМФ – толуол (1:4), затем толуолом и сушили в вакууме.

Полученный носитель обрабатывали гептановым раствором  $TiCl_4$  при комнатной температуре 24 ч. Затем образовавшееся полимерное соединение промывали несколько раз абсолютным гептаном до полного отделения  $TiCl_4$ , не связанный с носителем, и сушили в вакууме.

Для формирования катализитических центров полученные полимерные аддукты обрабатывали алюминийорганическими соединениями – триизобутилалюминием (ТИБА) или диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ).

Испытание катализитической активности синтезированных образцов катализаторов, представляющих собой дискретные частицы, набухающие в углеводородной среде, проводили на лабораторной установке, снабженной мерной термостатируемой емкостью и устройством для точного измерения расхода этилена во времени. Полимеризацию этилена проводили при перемешивании магнитной мешалкой в реакторе из стекла или нержавеющей стали емкостью 100 мл. Для полимеризации использовали этилен, осущененный молекулярными ситами и очищенный от примесей кислорода раствором ТИБА в гептане. Измерение вязкости полученного ПЭ проводили в декалине при 135°, молекулярный вес ПЭ рассчитывали по формуле  $[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.73}$  [5].

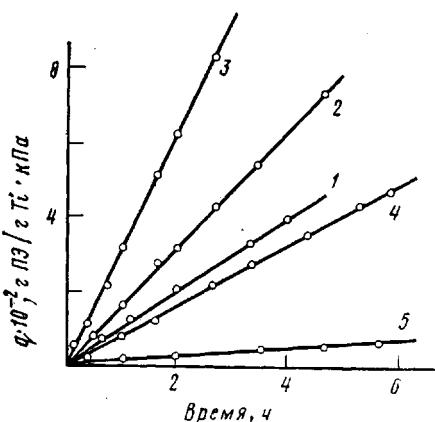


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость конверсии  $q$  от времени при полимеризации этилена на гель-иммобилизованной катализитической системе. Температура 30 (1), 50 (2), 135 (3), 160 (4) и 200° (5). Измерения проводили через 20 мин после подачи этилена

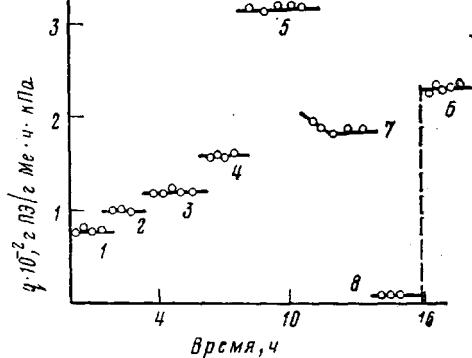
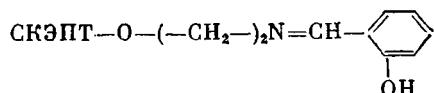


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика полимеризации этилена на гель-иммобилизованных катализитических системах при различных температурах, исследованная в одном опыте. Температура 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4), 135 (5), 140 (6), 145 (7), 200° (8)

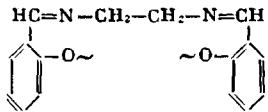
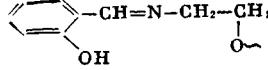
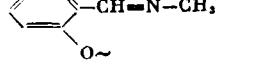
В таблице представлены некоторые характеристики полученных гель-иммобилизованных катализитических систем и результаты испытания их как катализаторов полимеризации этилена. Типичные кинетические зависимости приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, полученные катализаторы позволяют осуществить полимеризацию в широком интервале температур (20–200°). При этом реакция протекает во времени практически с постоянной скоростью во всех случаях.

В таблице сравнивается производительность катализаторов, содержащих различные фрагменты оснований Шиффа. Из данных следует, что наиболее активной является катализитическая система на основе



Если сравнивать влияние сокатализатора на катализитическую активность, то ТИБА более эффективен, чем ДИБАХ, что согласуется с литературными данными и объясняется большей восстановительной способностью ТИБА по сравнению с ДИБАХ.

**Результаты полимеризации этилена на гель-иммобилизованных катализитических системах в *n*-гептане**

| Катализатор<br>основания Шиффа, содержащиеся<br>в составе носителя                | Условия реакции |            |   | Производи-<br>тельность<br>катализато-<br>ра, г ПЭ/г<br>Ме·ч | Молекуляр-<br>ная масса<br>ПЭ · 10 <sup>-3</sup> |       |                            |      |      |
|---|-----------------|------------|---|--|--|-------|----------------------------|------|------|
|   | N, вес. %       | Ti, вес. % | набухаемость,<br>мл гептана<br>г катализатора | Сокатали-<br>затор   | Al : Ti,<br>моли                                 | T°    | p · 10 <sup>-2</sup> , кПа |      |      |
|  | 2,59            | 4,32       | 11,7  | ДИБАХ  | 2,5 : 1  | 30    | 4                          | 3,4  | 46,2 |
|  | 2,85            | 5,35       | 20,8  | ДИБАХ  | 5 : 1  | 30    | 4                          | 5,9  | 49,2 |
|  | 3,99            | 6,70       | 20,0  | ДИБАХ  | 3 : 1  | 30    | 4                          | 3,9  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 20    | 4                          | 3,2  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 40    | 4                          | 4,8  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 50    | 4                          | 6,5  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 132±2 | 4                          | 19,4 | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 142±2 | 6                          | 12,0 | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 152±2 | 6                          | 5,3  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 200±4 | 10                         | 1,1  | 50,0 |
|   | 3,99            | 6,70       | 20,0  |  | 3 : 1  | 30    | 4                          | 6,1  | 62,0 |

С увеличением температуры скорость полимеризации проходит через максимум в области 130–140°. Характерно, что при этом не наблюдается необратимой дезактивации катализатора. Так, при 200° скорость полимеризации этилена на катализаторе, содержащем основание Шиффа, полученное из салицилового альдегида и метиламина, уменьшилась. Однако после охлаждения катализатора и дополнительной обработки его сокатализатором ДИБАХ скорость процесса была вновь воспроизведена (рис. 2, 140°).

Исходя из зависимости скорости реакции от температуры в области 20–50°, где соблюдается аррениусовская зависимость этих параметров, была оценена эффективная энергия активации полимеризации этилена на указанном выше катализаторе. Она составила  $28.8 \pm 0.84$  кДж/моль, что значительно меньше, чем в случае обычных катализитических систем типа Циглера – Натта (37–62 кДж/моль). Этот факт можно объяснить диффузионным затруднением, которое в случае гель-иммобилизованных катализитических систем лимитирует скорость реакции.

Интересно отметить, что использование оснований Шиффа в качестве полимерного лиганда при прочих равных условиях приводит к уменьшению ММ образующегося ПЭ не только по сравнению с классическими металлокомплексными катализитическими системами, но и по сравнению с ПЭ, полученным в присутствии катализаторов на основе комплексов  $TiCl_4$  с другими типами полимерных лигандов [2, 3].

Результаты данной работы иллюстрируют возможность использования полимерных оснований Шиффа как носителей для конструирования гель-иммобилизованных катализитических систем. Обнаруженные особенности полимеризации этилена на синтезированных нами катализаторах в основном согласуются с данными работ [2, 3].

Необходимо отметить, что низкая активность гель-иммобилизованных катализитических систем не должна служить препятствием для их практического применения.

Высокая термическая стабильность и стационарность катализитического действия полученных катализаторов позволяет достичь высокой производительности процесса увеличением количества катализатора в зоне реакции и непрерывным отводом образующегося полимера в виде раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бочаров Ю. А., Кабанов В. А., Мартынова М. А., Попов В. Г., Сметанюк В. И., Федоров В. В. А. с. 492298 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1975, № 43.
2. Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
3. Кабанов В. А., Иванчев С. С., Сметанюк В. И., Баулин А. А., Мартынов М. А., Коньков В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 345.
4. Bonds W. P., Brubaker C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1975, № 8, с. 212.
5. Francis P. S., Cooke R. C., Elliott J. U. J. Polymer Sci., 1958, v. 31, № 123, с. 453.

Сыктывкарский государственный  
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию  
19.XI.1980

УДК 541.64:542.93

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

*Мищенко В.Ф., Зубов В.А.*

В литературе имеется большое количество работ по синтезу оловоорганических полимеров и сополимеров и исследованию их биологической активности [1–3]. На основании литературных данных можно выделить два типа полимеров, содержащих элементарные звенья