

ся и на 62,7 кДж/моль становится менее прочной по сравнению с обычными связями С – С. В этом случае возможно образование летучих азотсодержащих продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И., Никитина И. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, № 2, с. 365.
2. Жубанов Б. А., Смирнова Т. Я., Ергазиева К. И., Заворожин Н. Д. А.с. 584515 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1979, № 3, с. 236.
3. Суровов Б. В., Сембаев Д. Х., Колодина И. С., Степанова Л. А. А.с. 282310 (СССР). – Опубл. в Б. И. 1973, № 45, с. 224.
4. Noltes J. G., Boersma J. J. Organomet. chem., 1969, v. 16, № 3, p. 345.
5. Ehlers G., Tish K., Powell W. J. Polymer Sci., 1970, v. 8, № 12, p. 3511.
6. Закаревский В. А., Томашевский Э. А., Баптизманский В. В. Физика твердого тела, 1967, т. 9, № 5, с. 1434.

Институт химических наук АН КазССР

Поступила в редакцию
31.XII.1980

УДК 541.64:547 (256.2+31)

ОБ АКТИВНОСТИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ АЛЮМИНИЙХЛОРИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

Санголов Ю. А., Гладких И. Ф., Минскер Е. С.

Закрепление реакционного центра на макромолекулярном носителе [1–4] является эффективным приемом регулирования активности катализаторов и управления вызываемых ими процессов анионно-координационной полимеризации олефинов. Опубликованные данные касаются поведения жестко фиксированных соединений металлов переменной валентности. Иммобилизация соединений непереходных металлов, в частности сильных кислот Льюиса (галогениды алюминия, бора и др.) – катионных катализаторов полимеризации олефинов, до последнего времени не рассматривалась в литературе. Закрепление кислот Льюиса на макромолекулярном носителе приобретает важное значение с точки зрения установления общих и специфических закономерностей поведения связанных катионактивных центров по сравнению с иммобилизованными металлокомплексными системами.

В настоящей работе рассмотрены некоторые свойства и активность в полимеризации олефинов иммобилизованных на гелевом сульфокатионите КУ-2-8 хлоралюминиевых катализаторов, а также низкомолекулярных сульфоалюминийхлоридов (модельные соединения).

Синтез катализаторов и модельных соединений осуществляли с помощью реакции протолиза алкиалюминийдихлоридов ($C_2H_5AlCl_2$, изо- $C_4H_9AlCl_2$) SO_3H -группами предварительно высущенного катионита КУ-2-8 (сульфирированный сополимер стирола с дивинилбензолом, полная обменная емкость 4,8 мг-экв/г) в Н-форме и безводных H_2SO_4 , $ClSO_4H$, $CH_3C_6H_5SO_3H$. Контроль за реакциями проводили волюметрическим, газохроматографическим и элементным анализами продуктов. Термические свойства катализаторов и модельных соединений оценивали стандартным методом ДТА. Методики проведения поли- и сополимеризации олефиновых мономеров и анализа полимерных продуктов описаны в работе [5].

Использование для синтеза катализаторов соединений алюминия со связями Al – C обеспечивает строгую направленность процесса в сторону образования соответствующих дихлоралюминиевых производных катионита, не осложненного элиминированием HCl , что отмечается при проведении реакции катионита с $AlCl_3$ [6]. Как и в случае низкомолекулярных анало-

гов (H_2SO_4 , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$), взаимодействие КУ-2-8 с RAlCl_2 протекает до конца, т. е. можно получать продукты с различным соотношением групп $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{SO}_3\text{AlCl}_2$.

Так как активность продуктов взаимодействия катионита с AlCl_3 связана с выделением HCl [6], оценены термические свойства продуктов взаимодействия КУ-2-8 с RAlCl_2 . Найдено, что температура начала элиминирования HCl составляет в зависимости от соотношения активных групп 343–373 К, тогда как для модельных соединений – 323–333 К.

Отсутствие в продуктах распада (на стадии дегидрохлорирования) серо содержащих соединений и образование сульфатов алюминия и их поли-

Зависимость активности катализаторов от состава в полимеризации изобутилена *

Соотношение $\text{SO}_3\text{H} :$ SO_3AlCl_2 , моль/моль	Выход олигомера			w^{**} , моль/ $\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{кг}$ катионита	Олигоизобутилен	
	10^3 кг	моль/моль SO_3H	моль/моль SO_3AlCl_2		ММ	степень не- насыщенности
11:1	2,0	0,08	1,00	0,08	820	1,00
10:1	5,8	0,30	3,33	0,27	720	0,94
9:4:1	6,8	0,98	4,58	0,42	630	0,99
6:1	10,0	0,97	5,83	0,92	670	1,00
3,8:1	3,5	1,53	5,83	1,43	580	0,92
2:1	2,2	0,83	1,66	0,67	620	1,00

* Условия полимеризации: катионит КУ-2-8 – $3 \cdot 10^{-3}$ кг, толуол – 30 мл, барботажный режим, скорость пропускания изобутилена $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{с}$, 298 К, 30 мин.

** Скорость стационарной полимеризации изобутилена.

мерных производных свидетельствуют о межмолекулярном характере процесса. Ограниченнная подвижность групп SO_3H и SO_3AlCl_2 , связанных с полимерной подложкой, обуславливает более высокую, чем для $\text{HSO}_4\text{AlCl}_2$ и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{AlCl}_2$, термическую стабильность катализаторов.

Активность полученных катализаторов не связана с отщеплением из них HCl . Это подтверждается возбуждением ими олигомеризации изобутилена при 363 К. Модельные соединения, подвергающиеся в этих условиях дегидрохлорированию, были инертны в указанной реакции. С другой стороны, КУ-2-8 с частично (15–20 мол. %) замещенными на SO_3AlCl_2 сульфогруппами вызывает полимеризацию изобутилена и стирола до высокомолекулярных продуктов ($\bar{P}_v \sim 1000$ –1100) при 195 К, т. е. в условиях, когда химический состав катализатора не изменяется (показано специальными опытами). Заметим, что $\text{HSO}_4\text{AlCl}_2$ также возбуждает полимеризацию изобутилена при 195 К с образованием полизобутилена ($\bar{P}_v = 1400$).

Примечательно, что катализаторы возбуждают полимеризацию олефинов в условиях, при которых ни катионит в H^+ - или Na^+ -формах, ни катионит с полностью замещенными на SO_3AlCl_2 сульфогруппами не активны. Лишь одновременное присутствие группировок $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{SO}_3\text{AlCl}_2$ обеспечивает формирование каталитических систем. Этот вывод согласуется с поведением низкомолекулярных сульфоалюминийхлоридных соединений. В то время как $\text{HSO}_4\text{AlCl}_2$ вызывает полимеризацию изобутилена и других олефинов, $\text{CISO}_3\text{AlCl}_2$ (продукт взаимодействия хлорсульфоновой кислоты с $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, взятых в отношении 1 : 1) и $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{AlCl}_2$ были инертны.

Эффективность катализаторов в полимеризации изобутилена зависит от соотношения активных групп (таблица).

Повышенная эффективность действия катализаторов с мольным соотношением SO_3H к SO_3AlCl_2 от 4 до 10 (выход полизобутилена более одного моля на моль SO_3AlCl_2) может быть связана либо с передачей цепи на мономер, либо с увеличением времени жизни активных центров.

Обнаружено, что в случае полимеризации изобутилена под действием исследуемых катализаторов реакции с участием компонентов среды играют меньшую роль, чем при использовании растворимых катализаторов. Так, константы отравления катализаторов (определенны согласно [7], условия таблицы) с мольным соотношением $\text{SO}_3\text{H} : \text{SO}_3\text{AlCl}_2 = 6 : 1$ электронодонорными соединениями (амины, сульфиды, простые эфиры) составляют $\sim 3 \cdot 10^2$, тогда как для $\text{HSO}_4\text{AlCl}_2 - (1-2) \cdot 10^4$.

При проведении процесса в толуоле (условия таблицы) в продуктах, согласно данным УФ-спектров, практически отсутствуют связанные ароматические фрагменты (степень ненасыщенности олигоизобутилена близка к единице, таблица). Отметим, что при полимеризации изобутилена в аналогичных условиях, но под влиянием индивидуальных хлоралюминиевых катализаторов константы скоростей передачи цепи на мономер и толуол близки [5]. Следовательно, основным актом ограничения роста полимерной цепи в рассматриваемых системах, вероятнее всего, является ее передача через твердый катализатор с регенерацией активных центров. С этим согласуется и малая зависимость степени полимеризации олигоизобутилена от температуры в интервале 253–323 К ($E_{\Delta MM} \approx 0$ против -25 кДж/моль [5] для растворимых катализаторов).

Подобно нанесенным металлокомплексным катализаторам твердые сульфоалюминийхлориды способны вести полимеризацию изобутилена с постоянной скоростью (в барботажном режиме) с образованием полимеров, не содержащих остатков катализатора. В этой связи изученные катализаторы представляют интерес для синтеза полимеров с реакционноспособными группами, например $\text{SiO}-\text{C}$, которые могут претерпевать превращение на стадии отделения полимера от катализатора. В частности, осуществлен синтез сополимеров (выход $\sim 20\%$ при 243 К) изобутилена с винилтриметилсиловым эфиром, содержащих до 66,6 мол.% кремний-содержащего мономера и способных к дальнейшим полимераналогичным превращениям.

Иммобилизация катионных систем придает им и новые свойства по сравнению с исходным катализатором. Как было показано выше, активность катализаторов связана с одновременным присутствием группировок SO_3H и SO_3AlCl_2 . Модельная система $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{AlCl}_2 - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ не инициирует полимеризацию олефинов, очевидно, из-за сильной межмолекулярной ассоциации сульфоалюминийхлорида подобно соединениям ROAlCl_2 [8]. Жесткая фиксация групп на полимерной подложке устраивает эту причину и способствует проявлению кислотно-катализитических свойств.

Таким образом, закрепление алюминийхлоридных фрагментов на гелевом сульфокатионите позволяет получать гетерогенные катионоактивные катализаторы полимеризации олефинов, которые наряду с общими признаками нанесенных систем характеризуются и некоторыми отличительными особенностями.

ЛИТЕРАТУРА

- Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1375.
- Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г. Докл. АН СССР, 1975, т. 225, № 6, с. 1377.
- Помогайло А. Д., Крицкая Д. А., Лисицкая А. П., Пономарев А. Н., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 2, с. 391.
- Кабанов В. А., Сметанюк В. И., Попов В. Г., Мартынова М. А., Ульянова М. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 335.
- Ясман Ю. Б., Худайбердина З. И., Сангалов Ю. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 567.
- Magnotta V. L., Gates B. C. J. Catalysis, 1977, v. 46, № 3, p. 266.
- Kennedy J. P., Squires R. G. J. Macromol. Sci. Chem., 1967, v. 1, № 5, p. 805.
- Петрова В. Д., Щербакова Н. В., Родионова Н. М., Башнева А. У., Минскер К. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 7, с. 1597.

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР

Поступила в редакцию
22.I.1981