

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) 33

1991

№ 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+128) : 547.314.2

© 1991 г. А. А. Матнишян, Л. Г. Рашидян, Ш. К. Аванзян

РАЗРАБОТКА АКТИВНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Найден температурный предел работы катализитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ при полимеризации ацетилена в различных средах. Изучена активность и стабильность катализатора в этаноле, ТГФ, ДМФА и пропиленкарбонате. Показано, что активность катализатора в этаноле и ТГФ сохраняется при температурах $-70 \dots -60^\circ$, в ДМФА — до -10° , в пропиленкарбонате до $+10^\circ$. Старение катализатора несколько понижает выход полимера. На основании данных рентгеноструктурных исследований, ИК-, УФ-спектров и электронной микроскопии охарактеризованы структурные и морфологические особенности полиацетилена в зависимости от температуры и времени выдержки катализатора в перечисленных выше средах.

Катализитическую систему $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ широко применяют для полимеризации ацетилена. Особенность ее — высокая активность в момент приготовления (*in situ*) в присутствии ацетилена [1]. В результате взаимодействия солей кобальта с таким сильным восстановителем как NaBH_4 происходит восстановление металла и быстрое его выпадение, что приводит кdezактивации катализатора. Исходя из этих особенностей катализитической системы, объяснены низкий выход полимера при полимеризации ацетилена, влияние температуры и порядка добавления компонентов системы, а также продолжительность старения на активность катализатора. Очень существенное влияние может оказывать среда, образующая лигандную оболочку катализатора и стабилизирующая его. Ранее было показано [2], что различные добавки, в частности фосфины, увеличивают стабильность катализатора и приводят к повышению выхода полиацетилена (ПАЦ).

В настоящей работе представлены результаты исследований по влиянию температуры и времени выдержки катализитической системы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ в различных средах на выход, структурные и морфологические особенности ПАЦ.

Для систем Циглера — Натта, которые также широко применяют при получении полиацетилена, условия приготовления катализатора существенно влияют на морфологию и плотность образующегося полимера. Исследование старения катализатора в течение 5—860 мин и интервале температур $-77 \dots +75^\circ$ [3] позволило найти оптимальные условия выдержки (45 мин, 20°), при которых формируется полимер с фибриллами большого диаметра и плотностью. Наблюдаемые закономерности авторы объясняли структурой образующегося в различных условиях катализитического многоцентрового комплекса. Для катализатора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaBH}_4$ такие закономерности не изучены.

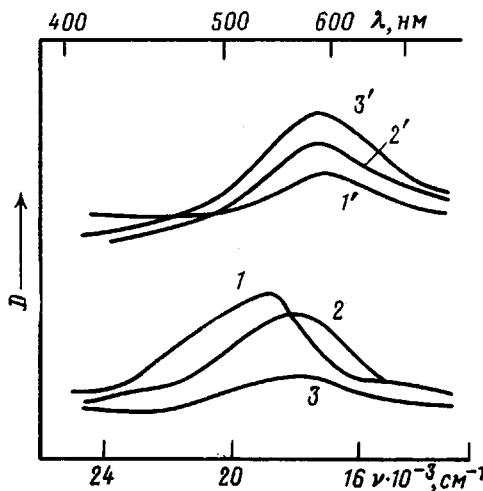


Рис. 1. УФ-спектры растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1-3) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NaBH}_4$ (1'-3') в этаноле (1,1'), пропиленкарбонате (2,2') и ДМФА (3,3')

Исследование температурного интервала устойчивости восстановленного катализатора в различных средах (этанол, ТГФ, ДМФА, пропиленкарбонат) проводили по данным электронных спектров. Обнаружено, что при восстановлении раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ полоса поглощения смещается от 530–540 нм до 580 нм; интенсивность этой полосы быстро растет во времени, затем резко падает вследствие выпадения восстановленного металла. В растворах в этаноле и ТГФ выпадение металла происходит за несколько минут при температуре выше -50° . В растворах же в ДМФА и пропиленкарбонате, комплексообразующая способность которых выше, оптическая плотность полосы 580–585 нм больше по сравнению с первыми двумя растворителями и сохраняется без изменения до -10° для ДМФА в течение 45 мин, а для пропиленкарбоната — до $+10^\circ$ (рис. 1). Стабильность катализатора несколько возрастает в присутствии ацетилена, что является причиной влияния последовательности добавления компонентов катализитической системы на выход ПАЦ.

Выход ПАЦ в этаноле несколько падает при выдержке катализитической системы до 30 мин, но в дальнейшем стабильность ее не меняется в течение 5 ч (таблица). По результатам дифрактометрических исследований размер кристаллита $2\theta=23-25^\circ$ сохраняется. На дифрактограмме присутствуют четыре рефлекса с межплоскостными расстояниями $d=3,86; 3,24; 2,91$ и $2,19 \text{ \AA}$. Однако с увеличением времени старения катализатора уменьшается средний диаметр фибрилл от 400 до 250 \AA . При более высоких температурах эти изменения происходят быстрее и наблюдается резкое падение выхода ПАЦ.

Условия получения и свойства ПАЦ

Полимер	Растворитель	Время выдержки, мин	Температура выдержки, $^\circ\text{C}$	Выход г/г катализатора	Размер кристаллита, \AA	Средний диаметр фибрилл, \AA
I	Этанол	0	-70	20	106	400
II	"	30–300	-70	16	104	250
III	ДМФА	0	-20	42	130	1000
IV	"	30–180	-20	32	130	650
V	"	45	-10	24	119	350
VI	Пропиленкарбонат	0	10	26	110	350
VII	То же	60	10	21	104	300

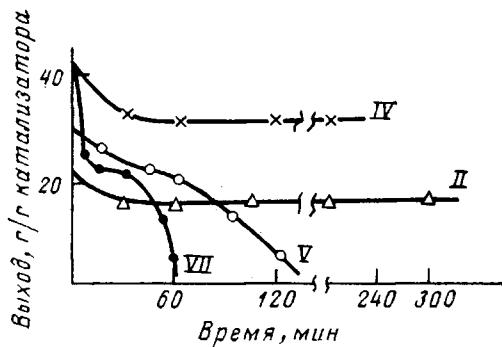


Рис. 2. Влияние времени старения катализатора на выход ПАЦ. Здесь и на рис. 3 номера кривых соответствуют номенклатуре полимеров в таблице

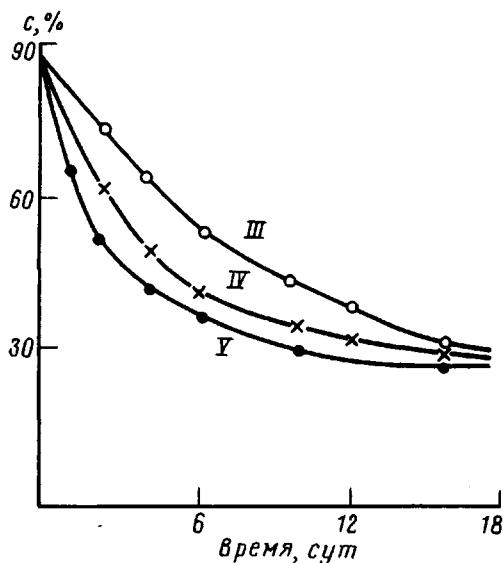


Рис. 3. Изменение содержания цис-изомера в пленках ПАЦ во времени на воздухе

Аналогичные закономерности характерны и для синтеза в ТГФ.

Выдержка катализитической системы в ДМФА при -20° несколько уменьшает выход полимера [4], однако в течение 3 ч структурные изменения не наблюдаются ($d=3,86; 3,24; 2,85; 2,17; 1,60 \text{ \AA}$), сохраняется и размер кристаллита (130 \AA).

Морфология полимера более чувствительна к старению катализатора и средний диаметр фибрилл уменьшается от 1000 до 650 \AA . Повышение же температуры выдержки до критической (-10°), вблизи которой происходит выпадение металла, приводит к значительным изменениям как структуры полимера (размер кристаллита уменьшается до 119 \AA), так и морфологии. Диаметр фибрилл уменьшается до 350 \AA уже через 45 мин. Продление же времени выдержки до 1 ч вызывает дезактивацию системы.

Наиболее устойчив восстановленный катализатор в растворе пропиленкарбоната, где активность его сохраняется даже при $+10^\circ$ в течение 1 ч, однако и в этом случае наблюдаются некоторые структурные изменения в полимере (таблица). При старении катализатора несколько уменьшается средний диаметр фибрилл и размер кристаллита. Влияние времени

выдержки катализатора на выход ПАЦ в различных растворителях при оптимальной температуре синтеза приведено на рис. 2.

Как показали дальнейшие исследования свойств ПАЦ, выдержка катализатора не влияет на пленкообразующую способность полимера — последняя несколько ухудшается лишь при старении геля.

Структурные и морфологические особенности ПАЦ сказываются и на свойствах полученных пленок: анализ их ИК-спектров [5] показывает, что скорость окислительной изомеризации увеличивается при старении катализатора, что особенно четко сказывается в случае ДМФА (рис. 3).

По-видимому, такие изменения свойств ПАЦ можно объяснить общей тенденцией уменьшения среднего диаметра фибрилл при старении катализатора.

Рентгеноструктурные исследования прессованных таблеток ПАЦ проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 с CuK_α -излучением.

Пленки толщиной 15–20 мкм для съемки ИК-спектров получали напылением ПА на стекло марки KRS(UR-20).

Морфологию гелей ПАЦ изучали на просвечивающем электронном микроскопе ЭВМ-100Л.

В реактор, снабженный мешалкой, термометром, затвором, помещали 200 мл растворителя и 0,05 г (0,0014 моля) NaBH_4 . Раствор дегазировали потоком азота со скоростью 3 л/ч в течение 2 ч. Охлаждая раствор до температуры, указанной в таблице, добавляли 0,1 г (0,0035 моля) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и выдерживали при этой температуре определенное время (таблица). Далее пропускали ацетилен со скоростью 5 л/ч в течение 1 ч. Малиновая окраска раствора начинала темнеть, полимер получался в виде темно-красного геля. ПАЦ отфильтровывали, промывали обескислороженным этианолом (100 мл). Сушку проводили в вакууме 10^{-2} – 10^{-3} мм рт. ст.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luttinger L. B. // Chem. Ind. (London). 1960. P. 1135; Luttinger L. B. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 11. P. 1591; Luttinger L. B., Colthup E. C. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 11. P. 3752.
2. Матнишян А. А., Аракелова Э. Р., Рашидян Л. Г., Вагансарян А. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 362.
3. Abadie M. J. M., Boukli-Hacene S. M. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 4. P. 319.
4. Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К., Аракелова Э. Р., Вагансарян А. С. // Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 8. С. 501.
5. Gibson H. W., Weagley R. I., Prest W. M., Mosher I. R., Kaplan S. I. // J. Phys. 1983. V. 44. № 6. P. C3-123.

Армянский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию
24.06.90