

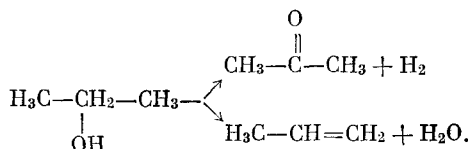
УДК 547.26

ХИМИЯ

Л. М. ЛОМОВА, академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН,
А. Д. ГОРНШТЕЙН, Ю. А. ШВАЧКИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ — ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Авторами установлено, что полиацетилен (ПА), полученный на ката-
литической системе $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, обладает высоким парамагнетизмом ($\sim 10^{18}$ спин/г) и значительными сорбционными свойствами. Удельная разрешающая способность хроматографической колонки с ПА превышает разделяющую способность стандарта (колонка с неподвижной фазой — полиэтиленгликольадипинатом с мол. весом 500) в 12 раз. Поэтому представляло особый интерес изучить каталитическую активность ПА. Каталитические свойства ПА (удельная поверхность $27 \text{ м}^2/\text{г}$) изучались на реакции дегидратации — дегидрирования изопропилового спирта (¹)



Исследовались на каталитическую активность образцы полимера (табл. 1), термически образованные в вакууме в течение 1,5 часа при 325° (полимер 1), 375° (полимер 2) и 460°C (полимер 3). Температурный ре-

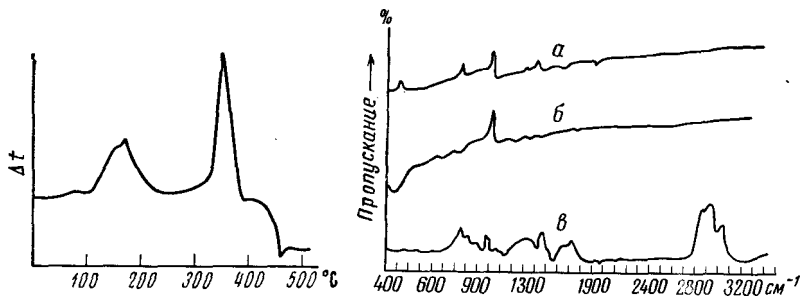


Рис. 1

Рис. 1. Кривая дифференциального термического анализа ПА

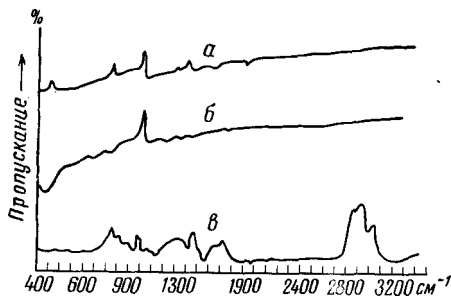


Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры исходного ПА (а); ПА, прогретого при 180° (б), и ПА, прогретого при 360° (в)

жим прогрева полимера был выбран на основании данных термических превращений ПА, изученных методами дифференциального термического (д.т.а.) и дифференциального термогравиметрического (д.т.г.) анализов. Д.т.а. при скорости подъема температуры $15,2^\circ$ в 1 мин. показывает экзотермические эффекты при 175° , 358° , а также слабый эндотермический эффект при 460° (рис. 1).

Экзотермический эффект при 175° сопровождается потерей 5% веса. В и.-к. спектре (рис. 2б) исчезает полоса 750 см^{-1} , которая имеется в спектре исходного ПА (рис. 2а), что можно объяснить происшедшей цис —

транс изомеризацией. Аналогичное явление наблюдалось для ПА, полученного на каталитической системе железо — диметилглиоксимат-2 — пиридин + $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в бензоле (²). Второй экзотермический эффект сопровождается потерей веса (рис. 3) имеет два максимума при 288 и 360°. Судя по и.к. спектру (рис. 2в), этот тепловой эффект вызван реакцией циклизации ПА. В спектре исчезает полоса 1920 см^{-1} транс-двойной связи и появляются (рис. 2в) полосы 710, 750, 815, 885, 975, 980 (плечо), 1060, 1180—1300, 1460, 1600—1670, 720, 2880, 2940 и 3030 см^{-1} , которые отнесены к различным колебаниям циклических структур (³). Образование подобных структур наблюдалось и при нагреве других полимеров (^{1, 5}).

Представляется интересным сопоставить каталитическую активность ПА (табл. 1) с происходящими в нем термическими превращениями.

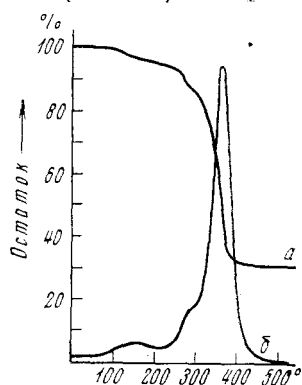


Рис. 3. Дифференциальный термогравиметрический анализ. а — интегральная кривая, б — дифференциальная кривая

До температуры 320° ПА, имеющий транс-структуру, обладает незначительной каталитической активностью в реакции дегидратации изопропилового спирта (табл. 1). При увеличении температуры прогрева ПА до 375° (температура максимальной скорости циклизации полимера) наблюдается резкое увеличение каталитической активности. Степень превращения изопропанола при температуре опыта 375° возрастает до 77,1%. Усиление каталитического эффекта в исследуемой реакции, видимо, связано с характером изменения сопряжения в полимере.

Отдельные блоки молекул полимера транс-структуры могут быть не вполне компланарными (⁶). При циклизации же ПА наблюдается резкое увеличение электропроводности, вызванное, вероятно, образованием более компланарной сопряженной полициклической структуры (рис. 2в), что, возможно, усиливает каталитический эффект в исследуемой реакции. Наибольшая каталитическая активность наблюдается у ПА, прогретого при температуре 460°. Конверсия изопропилового спирта (при 400°) достигает 93,1%.

Таблица 1

Дегидратация изопропилового спирта на полимерах ацетилена

Катализатор (полимер)	Т-ра реакции, °C	Количество катализатора, г	Степень конверсии, %	Скорость реакции (н.т.д.), (ммол/г·сек) · 10 ³	Содерж. C_3H_8 в газообразных продуктах реакции, об. %
1	275	0,8916	10,1	1,09	98,6
	300	0,8916	23,9	2,56	98,8
	315	0,9463	45,1	4,61	98,8
	350	0,9463	63,5	6,48	97,9
	375	0,9463	77,1	7,86	99,2
3	350	0,8982	70,1	7,51	99,5
	375		83,0	8,93	99,8
	400		93,0	10,01	99,4
	460		—	—	—
Уголь БАУ	350	0,53	10,3	1,72	—
	375		21,1	4,85	21,0
	400		26,3	6,06	—

Примечание. Объемная скорость подачи спирта для катализаторов 1—3 1,33 час⁻¹ для угля БАУ 1,23; 1,22; 1,23 час⁻¹ соответственно при 350, 375 и 400° С.

Согласно данным д.т.а., при 460° происходит эндотермическое разложение циклического полимера. Образующийся продукт прозрачен в п.ф. лучах. Рентгеноструктурный анализ подтверждает, что это образец

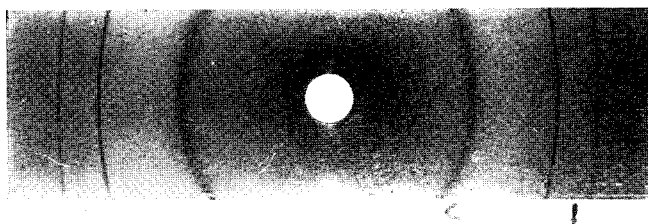


Рис. 4. Рентгенограмма ПА, прогретого при 460°

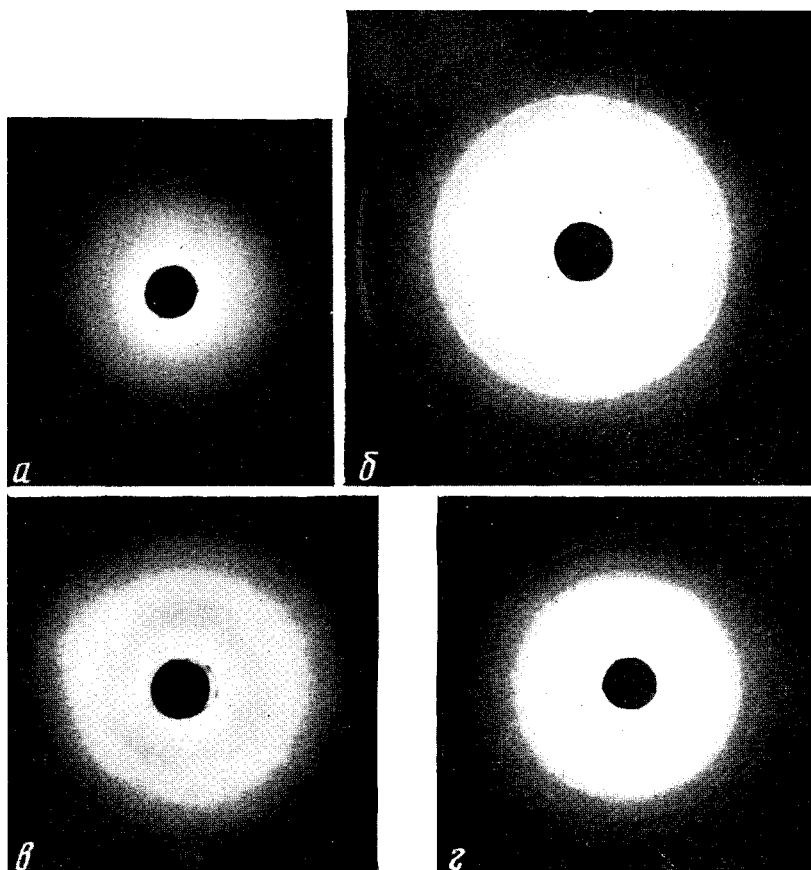


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров, полученных из N-замещенных ими-
дов маленовой кислоты при в.д. + д.с. а — поли-N-фенилмалымид; б —
поли-n-метоксифенилмалымид; в — поли-n-фениленбисмалымид; г — по-
лигексаметиленбисмалымид

сильно искаженной кристаллической решеткой (рис. 4) (межплоскостное расстояние $d = 3,37 \text{ \AA}$). Интересно провести сравнение каталитической активности прогретого ПА с таковой для угля БАУ. Вероятно, причиной столь значительного каталитического эффекта ПА в отличие от угля БАУ служит большое количество нарушений кристаллической решетки ПА, прогретого при 460° , которые могут являться активными центрами катализатора.

Московский институт нефтехимической
и газовой промышленности
им. И. М. Губкина

Поступило
20 X 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Я. М. Паушкин, Л. М. Бурова и др., ДАН, 201, № 1 (1971). ² F. D. Kleist, N. R. Byrd, J. Polym. Sci., 7, A-1, № 12, 3419 (1969). ³ Э. И. Бродская, Исследование строения некоторых полимеров с системой сопряженных связей, Кандидатская диссертация, Иркутск, 1970. ⁴ Г. А. Разуваев, Л. С. Троицкая и др., ДАН, 170, 1342 (1960). ⁵ А. А. Дулов, А. А. Слинкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, 1910. ⁶ А. А. Берлин, В. М. Промыслов, ЖСХ, 11, № 6, 1076 (1970).