

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**СИНТЕЗ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЛАТИНЖЕРА
ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ****Сафаров Тойир Турсунович**

канд. техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: hasan74@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Бекназаров Хасан Сойибназарович

д-р техн. наук, Ташкентский химико-технологический институт,
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, 32
E-mail: hasan74@mail.ru

SYNTHESIS OF POLYACETYLENE ON CATALYSTS FROM INDUSTRIAL WASTE**Toir Safarov**

cand. tech. sciences, Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

Kholtura Mirzakulov

professor of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

Hasan Beknazarov

doctor of sciences, Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

АННОТАЦИЯ

В статье изучен синтез полиацетилена из промышленных отходящих газов на катализаторах Латинжера. Установлено, что при синтезе полиацетилена природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида.

ABSTRACT

The synthesis of polyacetylene from industrial waste gases on Lattice catalysts is studied in the article. It is established that in the synthesis of polyacetylene, the nature of the solvent, the concentration of catalysts, greatly change not only the yield of the product, but also affects the structure and properties of the polymer. The polymer yield is greatest at a 1:4 molar ratio of $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a dimethylformamide medium.

Ключевые слова: ацетилен, синтез, полиацетилен, катализаторы Латинжера, диметилформамид.

Keywords: acetylene, synthesis, polyacetylene, Lattice catalysts, dimethylformamide.

Введение. Наличие активной ненасыщенной сопряженной связи в основной цепи полиацетилена позволяет ввести в его структуру различные галогенсодержащие, гидроксильные и солевые группы, что приводит к получению новых функционально

активных полимеров-хлоркаучуков, поливиниловых спиртов и эфиров, поверхностно-активных полчетвертичных солей и др. [4; 5].

В республике имеются большие мощности по производству ацетилена, и намечается их дальнейшее увеличение на основе продуктов нефти и угля, в связи с

этим встает вопрос разработки перспективных способов переработки ацетилен и ацетиленсодержащих выбросов. Исходя из этого, в работе исследована и разработана технология получения полиацетилена, процесс его дальнейшего хлорирования, позволяющий получить хлорированный полиацетилен, являющийся ценным сырьем для получения химостойких лаков и красок специального назначения.

Экспериментальная часть. Синтез полиацетилена проводили в реакционной колбе объемом 500 мл, снабженной газоподводной и газоотводной трубкой. При синтезе полиацетилена помещают в колбу 100 мл N-метилпирролидона (или диметилформамида), охлаждают его до температуры $-10-0^{\circ}\text{C}$. Очищенный ацетилен пропускается через реакционную колбу с растворителем в течение 1,5-2,0 часов. Затем добавляется соль азотнокислого кобальта с восстановителем в количестве 0,1% от общего объема раствора. Полученная суспензия фильтруется, промывается дополнительно с метилпирролидоном для удаления остатков ацетилен и катализаторов.

Ацетилен в лабораторных условиях получали в аппарате Киппа заряженным карбидом кальция и дистиллированной водой. До поступления в полимеризатор ацетилен очищали и сушили, последовательно пропуская через зерна карбида кальция, концентрированную серную кислоту, активированный уголь и щелочь.

Результаты и их обсуждение. Синтезу полиацетилена посвящены многочисленные работы, связанные прежде всего с высокими полупроводниковыми

и электропроводящими свойствами этих полимеров. Однако до настоящего времени отсутствует их производство в больших масштабах, что обусловлено специфичностью полученных полиацетиленов при обычных условиях переработки и хранения. В связи с этим было проведено исследование в ЦЗЛ АО «Навоазот» по получению полиацетилена с заданными эксплуатационными свойствами.

Исходя из этого, синтез проводили под действием известных комплексов с переносом заряда, состоящего из солей металлов группы (VIII) и гидридного восстанавливающего агента, на катализаторах Латинжера. Ранее особенности этой низкотемпературной полимеризации всесторонне были исследованы Матнишяном А.А. с сотрудниками [1].

Было показано, что природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида. При этом образуется полиацетилен преимущественно цис-структуры с молекулярной массой 100000 – 120000, и выход превышает 42 г/г катализатора.

Как показано в работе [2], ацетилен хорошо поглощается N-метилпирролидоном даже при относительно высоких температурах – около -20°C , эти данные приводятся в таблице 1.

Таблица 1.

Растворимость ацетилен в N-метилпирролидоне при различных температурах

Температура, $^{\circ}\text{C}$	0	5	10	15	25	50	75	100
Растворимость ацетилен	65,0	56,6	49,2	42,2	32,3	15,3	7,6	4,2

В лабораторных условиях синтез полиацетилена осуществляли следующим образом: для этой цели был использован аппарат Киппа, заправленный карбидом кальция и дистиллированной водой. Трехгорлая колба заполняется органическим растворителем и охлаждается до необходимой температуры ($-5-0^{\circ}\text{C}$). Затем добавляется катализатор из соли азотнокислого кобальта или никеля с восстановителем. В качестве катализатора могут быть использованы натрийборгидрид, литийборгидрид или литийалюмогидрид в количестве 0,1% от общего объема раствора (0,3% от количества ацетилен).

Очищенный от влаги и различных примесей пропусканием через раствор концентрированной серной кислоты и зерна карбида кальция, ацетилен подается в колбу с растворителем в течение 1,5-2 часов. Контроль поглощения ацетилен растворителем осуществляется проверочной емкостью по выделению

пузырьков газообразного метилена, а также по результатам выхода основного продукта – полиацетилена по совокупности результатов проведенных опытов. После этого температуру медленно поднимают до образования твердого геля – до $55-40^{\circ}\text{C}$.

Полученная суспензия фильтруется, промывается дополнительно с N-метилпирролидоном для удаления остатков ацетилен и катализаторов. Готовая паста полиацетилена в растворителе передается для дальнейшей обработки. Процесс повторяется дважды для очистки полученного продукта.

При выборе оптимальных условий синтеза нами было установлено, что наиболее подходящим растворителем при прочих равных условиях оказался N-метилпирролидон. В среде N-метилпирролидона количественный выход полимера достигается при более умеренной температуре (около 0°C), что, по видимому, связано с легкостью поглощения ацетилен этим растворителем (табл. 2).

Таблица 2.

Условия проведения синтеза полиацетилена

Растворитель	Температура, °С	Соотношение катализаторов, г		Выход продукта, г/г катализатора	
		Co(NO ₃) ₂	LiBH ₄	лаб.усл.	пром.усл.
N-метилпирролидон	-5-0	0,1	0,025	45	38
		0,05	0,05	40	32
		0,025	0,1	29	22
ДМФА	-5-0	0,1	0,025	39	27
		0,05	0,05	26	17
		0,025	0,1	25	21
Диоксан	-5-0	0,1	0,025	8	3
		0,05	0,05	3,6	1,9
		0,025	0,1	1,8	0,7

Использование в качестве растворителя N-метилпирролидона выгодно отличается с точки зрения его практичности, т. к. этот растворитель широко используется в процессе выделения ацетилена в производственных условиях АО «Навоiazот».

Как видно из таблицы 2, полимеризация ацетилена в среде такого малополярного органического растворителя, как диоксан, не имеет практического значения.

Было установлено, что замена растворителя, кроме увеличения выхода продукта, не приводит к изменению основных физико-химических свойств полиацетилена.

Таким образом, при условии полимеризации ацетилена при температуре 0°С в среде N-метилпирролидона и каталитической системы Co(NO₃)₂:LiBH₄ выход основного продукта составил 44-45 г/г катализатора. Этот факт очень важен с точки зрения технологического оформления процесса и экономии энергии при охлаждении реакторов.

В результате проведенных исследований было установлено также, что наилучшим и оптимальным восстановителем в данных системах является LiBH₄. При этом реакция протекает более равномерно с наилучшим выходом, кроме этого предлагаемый восстановитель вырабатывается в заводских условиях на АО «Навоiazот». В настоящее время в АО «Навоiazот» сжигается около 400 м³/час отходящих

газов в сутки, выбросы которых постоянно отравляют атмосферный воздух. Состав этой сложной газовой смеси приводится в таблице 2. Из таблицы видно, что основными составляющими этой смеси являются ацетилен (до 83%) и винилхлорид (до 10%), другие компоненты присутствуют в сравнительно малых количествах. С целью выделения ацетилена из ацетиленсодержащих газов в промышленных условиях пропускали через N-метилпирролидон при температуре около 0°С и методом газовой хроматографии проследили за процессом поглощения составляющих газов растворителем (табл. 3).

Как показывают результаты поглощения растворителя, в основном протекает процесс насыщения ацетиленом, а доля винилхлорида в смеси выходящего газа постоянно увеличивается и количество других компонентов практически не изменяется. Через 2 часа поглощения *реакционная* смесь была подвергнута полимеризации. Было установлено, что выход полиацетилена снижается, однако следует отметить тот факт, что присутствующие другие введенные в результате поглощения примеси, такие как ацетальдегид, хлоропрен, синильная кислота и другие вещества, не полностью подавляют работоспособность каталитической системы. Выделенный полиацетилен был подвергнут хлорированию, процесс образования хлорполиацетилена прошел без особых осложнений.

Таблица 3.

Изменение состава газовой смеси в результате пропускания ее через N-метилпирролидон

Наименование газов	до насыщения %	через 1 час поглощения %	через 2 часа поглощения %	через 3 часа поглощения %
Винилхлорид	10,1	12,26	13,6	13,6
Винилацетилен	0,2	0,16	0,14	0,16
Ацетальдегид	0,05	0,04	0,03	0,04
Хлоропрен	0,5	0,34	0,39	0,60
Синильная кислота	1,8	0,40	0,44	1,5
НАК	0,7	0,13	0,15	0,4
Ацетилен	82,9	80,47	79,26	78,8
Азот	7,2	1,55	1,55	1,21

Следует отметить, что внесенные положительные изменения в способе получения полиацетилена не повлияли на основные физико-химические свойства получаемых полимеров и их свойства в основном идентичны с литературными данными [3], а самое главное – эти полимеры свободно хлорируются подобно соответствующим, ранее синтезированным полиацетиленам.

Выводы. При изучении синтеза полиацетилена из отходов промышленных газов установлено, что природа растворителя, концентрация катализаторов не только сильно меняют выход продукта, но и отражаются на структуре и свойствах полимера. Выход полимера наибольший при мольном соотношении 1:4 $\text{NaBH}_4:\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в среде диметилформамида.

Список литературы:

1. Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К., Аракелова Э.Р., Вагансарян А.С., Влияние растворителя на структуру и свойства полиацетилена // Арм. хим. журн., Т.41.- N 8.- 1988. - С. 501.
2. Сафаров Т.Т. Исследование особенностей полимеризации ацетилена катализаторами Латенжера // Тезисы докладов научно-теоретической конференции, ТХТИ, Ташкент, 1993, - С. 112.
3. Темкин О.Н., Шестаков Т. К., Тресер Ю.А. Ацетилен. Химия и механизмы реакций ацетилена // М.: Химия, 1991, - С. 415.
4. Benedict A. San Jose, Kazuo Akagi. Liquid crystalline polyacetylene derivatives with advanced electrical and optical properties // J. Polymer Chemistry, 2013, Issue 20, Page 5131 to 5370.
5. Patent: USA 2014/0288243 A1 Garry L. Fields. Polyacetylene and chlorinated polyacetylene and production processes thereof. 2014.