

И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Г. Н. Фрейдлин

## Получение поливинилового спирта алкоголизом поливинилацетата в присутствии в качестве катализатора поликислот

Сообщение II. Изучение длительности „жизни“ катализаторов-катионитов и возможности их регенерации

В первом сообщении [1] нами были приведены данные о зависимости скорости изучаемой реакции от концентрации поливинилацетата и спирта (метанола), количества и природы катионита, температуры, характера спирта, количества воды в реакционной смеси, кинетические кривые и данные о величине энергии активации и порядке реакции.

В настоящем сообщении приводятся результаты дальнейших исследований, проведенных в направлении установления длительности „жизни“ изучаемых катализаторов, возможности их регенерации и уточнения причин каталитического действия катионитов.

Лосевым и Тростянской [2], при изучении реакции этерификации с использованием в качестве катализатора катионитов, было установлено, что при каждом последующем использовании катионита снижается его кислотность и уменьшается скорость реакции.

Зависимость скорости реакции от многократности использования одного и того же катионита нами изучалась по методике, описанной в первом сообщении [1]. Определялась кислотность (полная обменная емкость в статических условиях) исходного катионита и проводилась реакция с использованием его в качестве катализатора.

Длительность реакции во всех опытах была принята равной 24 часам. По окончании реакции катионит отделялся от реакционной смеси фильтрованием, сушился и определялась его кислотность.

Катионит, использованный в первом опыте, использовался повторно. В каждом опыте определялся процент конверсии поливинилацетата в поливиниловый спирт. Полученные данные приведены в таблице 1:

Из таблицы видно, что скорость реакции во втором опыте снизилась более чем в три раза, в то время как кислотность использованного во втором опыте катионита меньше кислотности катионита, использованного в I опыте, всего лишь на 11%.

Одновременно было замечено наличие на поверхности использованного катионита некоторого количества растворимого в воде полимера.

Можно было предположить, что ухудшение катализа объясняется как уменьшением кислотности, так и закрытием поверхности катионита образующимся поливиниловым спиртом. Для выяснения правильности такого предположения, а также установления возможности регенерации катионита, обработанный катионит обрабатывался 2 н. HCl, промывался водой до отсутствия хлор-ионов (перевод в H-форму)

Таблица 1

Зависимость каталитического действия катионита от многократности его использования.  
(концентрация поливинилацетата—32%, температура 63°C)

Катализатор	О п ы т ы					
	I			II		
	Кч	К	Кч <sub>2</sub>	Кч <sub>3</sub>	К	Кч <sub>3</sub>
Катионит МСФ-3 (25% к весу поливинилацетата) . . . . .	310	69	274	274	20	215,6

Кч—кислотное число исходного катионита в мг КОН на г; К—конверсия поливинилацетата в поливиниловый спирт в %, Кч<sub>2</sub>, Кч<sub>3</sub>—кислотное число катионита в конце I и II опытов, соответственно.

и высушивался в вакууме при 70°C. Обработкой соляной кислотой восстанавливалась кислотность катионита, а последующая промывка водой смывала с поверхности катионита растворимый полимер.

На обработанном таким образом катионите были поставлены два опыта по алкоголизу поливинилацетата. В связи с тем, что такая обработка не дала положительных результатов, в целях выяснения причин потери активности катионитов были поставлены опыты с применением свежего катионита, обработанного 2 н. HCl и промытого водой, промытого только водой и промытого только метанолом. Полученные результаты сведены в таблицу 2.

Таблица 2

Конверсия поливинилацетата в поливиниловый спирт при применении в качестве катализатора свежего катионита и подвергнутого регенерации  
(Температура 63°C, концентр. ПВА лака 25%, кол-во катионита 10% к весу ПВА)

Марка катионита	К о н в е р с и я в %					
	при применении свежего катионита	при применении обработанного катионита, обраб. 2н. HCl, промыт. водой и высушенного	при применении свежего катионита			
			обработанного 2н. HCl и промытого водой	промытого 20-кратным к-вом воды	промытого 20-кратным к-вом метанола	промытого 10-кратным к-вом метанола
МСФ . . . . .	14,7		4,2	—	—	—
СВС . . . . .	11,37		4,5	—	—	—
СМ-12 . . . . .	21,3	5,8; 5,1	7,7	—	—	—
МСФ-3 . . . . .	33,3		4,1	4,6	12,2	21,7; 24

Из таблицы 2 видно, что при принятой методике перевода катионита в Н-форму или обработке катионита большим количеством воды или метанола каталитическая активность его резко падает. Полученные результаты позволяют предположить, что при промывке катионитов водой и метанолом вымываются какие-то продукты, являющиеся активными катализаторами процесса алкоголиза.

Для проверки этого предположения были получены и исследованы метанольные вытяжки из катионитов. С этой целью навески (4 г) катионитов марок МСФ-3 и СДВ-3 были засыпаны в бюретки. Нижний конец бюретки закрывался ваткой. Из капельницы, со скоростью 1 мл/мин в бюретки спускалось по 120 мл метанола; стекающий из бюретки метанол собирался в колбы и упаривался на водяной бане. При выпаривании на дне колб образовывался гелеподобный остаток, слегка окрашенный в желто-коричневой цвет.

После добавления в колбу 15 мл метанола остаток быстро растворялся. Раствор был также окрашен в желто-коричневый цвет. Бюретка с катионитом была высушена под лампой инфракрасного света и катионит оттуда высыпан.

Полученные таким образом отмытые катиониты марок МСФ-3 и СДВ-3 и метанольные вытяжки были использованы в качестве катализаторов реакции алкоголиза поливинилацетата. Результаты опытов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Алкоголиз поливинилацетата при применении в качестве катализатора промытого метанолом катионита и метанольной вытяжки. Температура реакционной смеси 63°C.

Катализатор и его кол-во в г	Конц. лака в %	Длит. реакции в часах	Конверсия в %
Катионит МСФ-3, 4 г (25% к весу полимера) промытый 120 мл метанола и высушенный . . . . .	32	24	13,8
Метанольная вытяжка с 4 г катионита МСФ-3, упаренная и растворенная в 15 мл метанола . . . . .	32	24	73,5 70*
Исходный катионит МСФ-3, 4 г (25% к весу полимера) . . . . .	32	24	81,3 84,5
Катионит СДВ-3, 4 г (25% к весу полимера) промытый 120 мл метанола и высушенный . . . . .	25	8	85,0 3,6
Метанольная вытяжка с 4 г катионита СДВ-3, упаренная и растворенная в 15 мл метанола . . . . .	25	8	32,2

\* Конверсия определена по ацетатным группам в полимере

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наиболее активной частью катализатора являются растворимые в метаноле и в воде продукты.

Для выяснения природы растворимых продуктов, содержащихся в катионите МСФ-3, была получена вытяжка так, как это указано выше. Метанольный раствор упаривался и титровался 0,1 н. NaOH до нейтрализации.

Полученный осадок переносился в делительную воронку, где взбалтывался с равным количеством диэтилового эфира, декантировался, фильтровался и сушился на воздухе.

Элементарный анализ полученного продукта дал следующие результаты:

Найдено %: С 18,16; Н 0,95; S 22,1.

Известные исходные продукты, применяемые для производства катионита МСФ-3, кислый характер метанольной вытяжки и результаты элементарного анализа, дают основание предположить, что вымываемый из катионита МСФ-3 продукт представляет собой смесь низкомолекулярных полифенолсульфоокислот.

В связи с полученными результатами представляет интерес дальнейшее изучение реакции алкоголиза поливинилацетата с применением в качестве катализатора также и сульфоокислот.

Данные, полученные в настоящей работе (сообщения I и II), показывают, что реакция алкоголиза поливинилацетата метанолом наиболее значительно катализируется катионитами, содержащими в своей молекуле остатки серной кислоты.

Сравнение катионитов по обменной емкости (табл. 2, сообщ. I) показывает, что каталитическая активность их в изучаемой реакции не является функцией их обменных емкостей. Так, наиболее активный катализатор — катионит марки МСФ-3 — имеет обменную емкость в 2 раза меньшую, чем неактивные катиониты марок КМ и КМД.

По-видимому, большой каталитический эффект катионитов, содержащих в молекуле остатки серной кислоты, можно объяснить высокой степенью диссоциации последней, обеспечивающей сравнительно высокую концентрацию ионов водорода в растворе. Решающее значение в определении каталитической силы катионитов имеет наличие в них низкомолекулярных растворимых полисульфоокислот. В литературе не содержится прямых указаний на наличие таких продуктов в катионитах, и, тем более, не говорится об их роли в процессах. Естественно, что если рассматривать катионит как ионообменник, то наличием небольших количеств растворимых продуктов можно пренебречь; однако в случае применения катионита в качестве катализатора наличие низкомолекулярных продуктов может оказывать значительное влияние на его свойства.

Любопытно, что если о сроке службы катионитов в качестве ионообменников в литературе говорится о 5—10 годах, то при при-

менении катионитов в качестве катализаторов процесса этерификации Сасман [3] говорит о 5—10 циклах, при длительности цикла от 0,5 часа до 5 часов. При этом не указывается на возможность регенерации катионитов. Не связано ли уменьшение активности катионитакатализатора с вымыванием растворимых сульфокислот? Ответ на этот вопрос может дать только специальное исследование. В нашем случае это несомненно доказано. К такому же выводу можно придти рассмотрев данные, приведенные Лосевым и Тростянской [2] при исследовании зависимости каталитического действия катионита при реакции этерификации от многократности использования катионита.

По данным этих авторов, использовавших одну и ту же пробу катионита последовательно в трех опытах, во II опыте, по сравнению с I-ым, скорость реакции уменьшилась почти в четыре раза, а кислотность снизилась всего лишь на 24%; в III опыте по сравнению со II-ым опытом скорость снизилась в 1,5 раза, а кислотность на 10%. Очевидно, что в данном случае такое снижение каталитического эффекта может объясняться вымыванием более эффективного, чем твердый катионит, катализатора. Иначе скорость реакции должна была бы уменьшаться соответственно уменьшению общей кислотности катионита.

Возрастание скорости реакции с увеличением концентрации поливинилацетата, учитывая что во всех случаях имеется значительный избыток метанола, вытекает непосредственно из закона действия масс. Наличие предельного значения концентрации, после которого имеет место снижение скорости реакции, как это было объяснено ранее, вызвано ростом вязкости раствора, препятствующей движению ионов в растворе.

Уменьшение скорости реакции при увеличении содержания воды в реакционной смеси вызвано образованием ионов гидроксония по реакции  $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{O}^+$ ; образующиеся ионы гидроксония при реакции алкоголиза менее активны, чем ионы метоксония [4]. Снижение скорости реакции в 6 раз при применении этанола взамен метанола объясняется различием в величине диэлектрической постоянной, а также, в известной мере, влагой, вносимой с 97% этанолом. Влияние влаги не является решающим, так как концентрация воды в растворе при применении этанола не превышает 3%. Как было показано ранее, наличие влаги в таких количествах не приводит к резкому уменьшению скорости реакции. Ускорение реакции при повышении температуры очевидно объясняется активацией молекул.

## В ы в о д ы

1. Наиболее значительным эффектом в катализируемой поликислотами-катионитами реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт обладают содержащиеся в катионите растворимые низкомолекулярные полифенолсульфокислоты.

2. Активность катализатора-катионита быстро падает, вследствие чего катионит не может быть многократно использован.

3. Принятым методом перевода катионита в Н-форму катионит-катализатор не регенерируется.

4. Практическое использование катионитов в качестве катализаторов реакции алкоголиза поливинилацетата в поливиниловый спирт не целесообразно.

Ереванский завод „Поливинилацетат“

Поступило 17 VII 1957

Ի. Պ. Լոսև, Օ. Յա. Ֆեդոտովա, Գ. Ն. Ֆրեյդլին

## ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՍՊՐՏԻ ՍՏԱՑՈՒՄԸ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ԱԼԿՈՂՈԼԻԶՈՎ, ՈՐՊԵՍ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԿԻՐԱՌԵԼՈՎ ՊՈԼԻԹՅՈՒՆԵՐ

Հաղորդում II. Կառավարչաօր-կատիոնիտների ուսումնասիրությանը

Մեր առաջին հաղորդման մեջ [1] բերված են տվյալներ՝ ուսումնասիրված ալկոհոլիզի ռեակցիայի արագության վերաբերյալ: Ներկա հոդվածում բերված են հետագա հետազոտությունների արդյունքները, որոնք վերաբերում են ուսումնասիրված կատալիզատորների «կյանքի տևողության» որոշմանը, նրանց ռեգեներացիայի հնարավորությանը և կատիոնիտների կատալիտիկ հատկության պատճառի ճշտմանը: Ցույց է տրված, որ կատիոնիտներն արագ կերպով կորցնում են իրենց կատալիտիկ ակտիվությունը, որը բացատրվում է կատիոնիտից փոքրամոլեկուլ պոլիֆենոլսուլֆոթթունների լվացմամբ — հեռացումով: Ցույց է տված, որ վերջիններս կատալիտիկ մեծ ակտիվություն ունենւմ են Վերոհիշլայի կապակցությամբ կատիոնիտներն իրենց կատալիտիկ ակտիվությունը կորցնում են մեծ քանակությամբ ջրով և մեթանոլով լվանալիս:

Կատիոնիտը H-ձևին փոխադրելու ընդունված մեթոդիկան չի ապահովում նրա կատալիտիկ հատկության վերականգնումը:

Հոդվածում տրված է I-ին և II-րդ հաղորդումներում բերված օրինաչափությունների բացատրությունը: Պոլիվինիլացետատի ալկոհոլիզով պոլիվինիլային սպիրտ ստանալու համար կատիոնիտների՝ որպես կատալիզատորի կիրառումը նպատակահարմար չէ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Г. Н. Фрейдлин, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 393 (1957).
2. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Исследование в области хроматографии. АН СССР, Москва 1952, стр. 191.
3. С. Сасман, Ионный обмен. Сб. под ред. К. В. Чмутова, ИЛ, Москва 1951, стр. 277.
4. А. И. Шатенштейн, Теория кислот и оснований. Госхимиздат, Москва 1949, стр. 75.