

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Н. Ф. НОСКОВА и В. Г. ПОДОЛЯК

В проточной по ацетилену системе с помощью потенциометрического метода изучалось влияние температуры (от $+60$ до -60°) и соотношения компонентов катализатора $(\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3)_3:\text{TiCl}_4$ от 1:1 до 10:1) на процесс стереоспецифической полимеризации ацетилена.

Ранее, на примере полимеризации этилена, пропилена и ацетилена на катализаторе Циглера нами была показана возможность измерения потенциала платинового электрода, применяемого как индикаторный [1]. Результаты измерений позволили объяснить ряд особенностей реакции стереоспецифической полимеризации непредельных соединений, найти корреляцию между потенциалом индикаторного электрода и активностью катализатора.

В настоящем сообщении представлены результаты, полученные при изучении влияния температуры и соотношения компонентов катализатора на процесс полимеризации ацетилена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Очистка ацетилена и растворителя (хлорбензол), установка и методика проведения эксперимента описаны в предыдущем сообщении [1].

В качестве катализатора использовали четыреххлористый титан и триизобутилалюминий. Полимеризацию вели в проточной по ацетилену установке. Количество введенного четыреххлористого титана во всех опытах постоянное — 0,84 ммоль. При изменении соотношения компонентов в катализаторе варьировали количество триизобутилалюминия.

На рисунке 1 показана зависимость выхода полиацетилена от температуры (кривая 1) и соотношения компонентов катализатора (II и III). Выход полимера при отношении $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3:\text{TiCl}_4 = 6$ резко растет при снижении температуры реакции от $+60^\circ$ до $+20^\circ$, а затем до -60° повышается незначительно. С увеличением соотношения Al/Ti при 20° (II) выход возрастает с 1 г/г TiCl_4 при $\text{Al/Ti} = 1$ до 8 г/г TiCl_4 при $\text{Al/Ti} = 4$ и далее до проверенного соотношения 10 повышается до 8,9 г/г TiCl_4 . При 0° (III) выход полиацетилена растет вплоть до $\text{Al/Ti} = 10$.

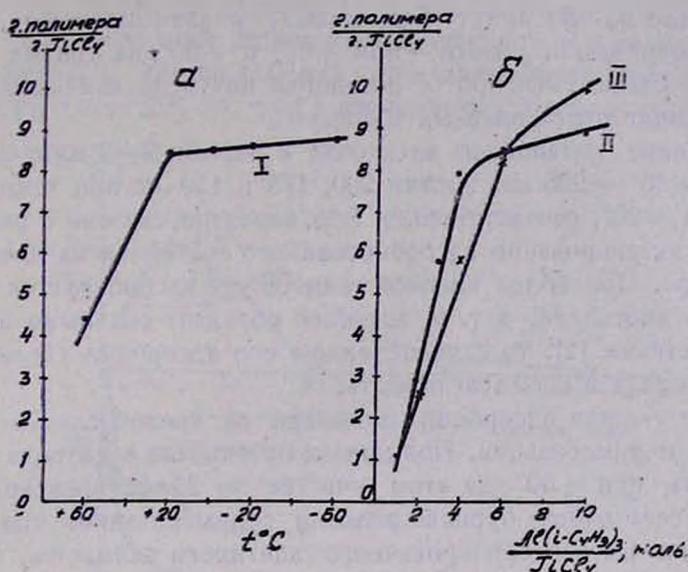


Рис. 1. Выход полиацетилена в зависимости от температуры опыта (а) и соотношения компонентов катализатора (б). Условия: время реакции — 50 мин; растворитель — хлорбензол; скорость C_2H_2 — 40 мл/мин. I — $Al(изо-C_4H_9)_3, TiCl_4 = 6$, II — $t = +20^\circ$, III — $t = 0^\circ$.

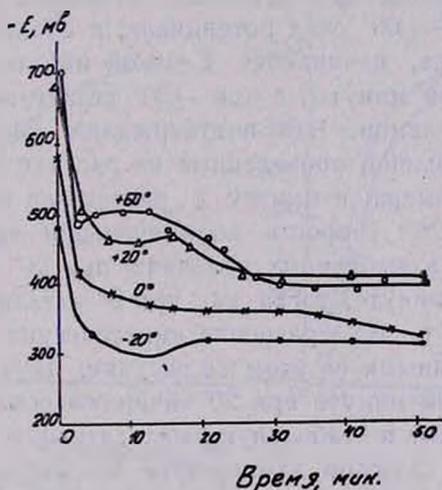


Рис. 2. Влияние температуры на ход потенциальных кривых при соотношении $Al/Ti = 6$.

На рисунке 2 приведены кривые изменения потенциала индикаторного электрода по ходу процесса полимеризации при различных температурах. В первые минуты подачи ацетилена в реактор потенциал электрода резко снижается. Наблюдаемый спад потенциала, по нашему мнению, связан с адсорбцией ацетилена на катализаторе. В

последующие 25—30 минут ход кривых, в зависимости от температуры полимеризации, разный — при $+60^\circ$ и $+20^\circ$, на кривых имеются небольшие максимумы, при 0° потенциал почти не изменяется, а при -20° проходит через плавный минимум.

Смещение потенциала электрода в первые 2—3 минуты составляет при $+60^\circ$ -225 мв, против 200, 175 и 150 мв при температурах $+20^\circ$, 0° и -20° , соответственно. Это, вероятно, связано с разным количеством активированно адсорбированного ацетилена на поверхности катализатора. При более высокой температуре адсорбируется большее количество ацетилена, а т. к. ацетилен обладает сильными акцепторными свойствами [2], то с увеличением его адсорбции увеличивается спад потенциала в анодную область.

После участка адсорбции мономера на кривой следует участок собственно полимеризации. Повышение потенциала электрода в катодную область при $+60^\circ$ на этом участке на 25 мв происходит, возможно, за счет очень бурной реакции полимеризации, при которой значительная часть адсорбированного ацетилена снимается. Дальнейшее снижение потенциала, как это будет показано ниже, связано с быстрой дезактивацией катализатора.

При $+20^\circ$ на кривой имеется небольшой максимум (5—10 мв), которому соответствует медленная дезактивация катализатора. Чем ниже температура реакции, тем меньше спад потенциала и, следовательно, медленнее происходит „гибель“ активных центров катализатора. Так, если при $+60^\circ$ спад потенциала, а следовательно и дезактивация катализатора, начинаются с 10-ой минуты, то при $+20^\circ$ с 15-ой, при 0° с 30-ой минуты, а при -20° дезактивация не наступает и к 50-ой минуте реакции. Это подтверждают кинетические кривые полимеризации ацетилена, приведенные на рисунке 3. На оси ординат отложен выход полимера в минуту в расчете на г TiCl_4 . Как видно из рисунка 3, при 20° скорость полимеризации выше, чем при 0° , однако катализатор в выбранных условиях при 20° полностью дезактивируется к 50-ой минуте, тогда как при 0° катализатор может „работать“ до 120 минут. Из сравнения кинетических кривых с потенциальными, помещенными на этом же рисунке, также можно сказать, что к тридцать пятой минуте при 20° и шестидесятой минуте при 0° катализатор переходит в стабильную, малоактивную форму.

Следовательно, каждой температуре при определенном соотношении компонентов катализатора и постоянной скорости потока ацетилена соответствует определенный потенциал индикаторного электрода. Снижение потенциала в анодную сторону свидетельствует о нарушении в системе, о дезактивации катализатора.

ЭДС индикаторного электрода в системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ составляет соответственно $+350$ мв и $+30$ мв. Но после смещения компонентов в соотношении 1:1 ЭДС при $+20^\circ$ становится $+60$ мв. Зависимость исходных потенциалов в системе $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ от соотношения компонентов и температуры показана на рисунке 4. При

соотношении $Al/Ti = 6$ (кривая 1) с повышением температуры от -60° до $+20^\circ$ исходные потенциалы возрастают в катодную сторону прямолинейно (с 300 до 600 мВ), при дальнейшем же повышении температуры (от $+20^\circ$ до $+60^\circ$) увеличиваются незначительно.

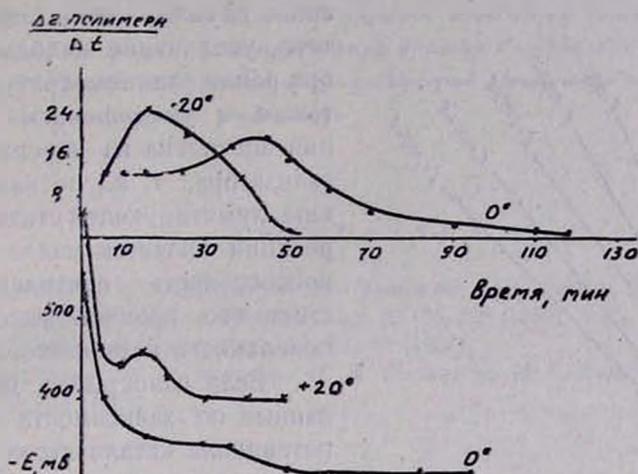


Рис. 3. Кинетические и потенциальные кривые полимеризации ацетилена при $Al/Ti = 6$.

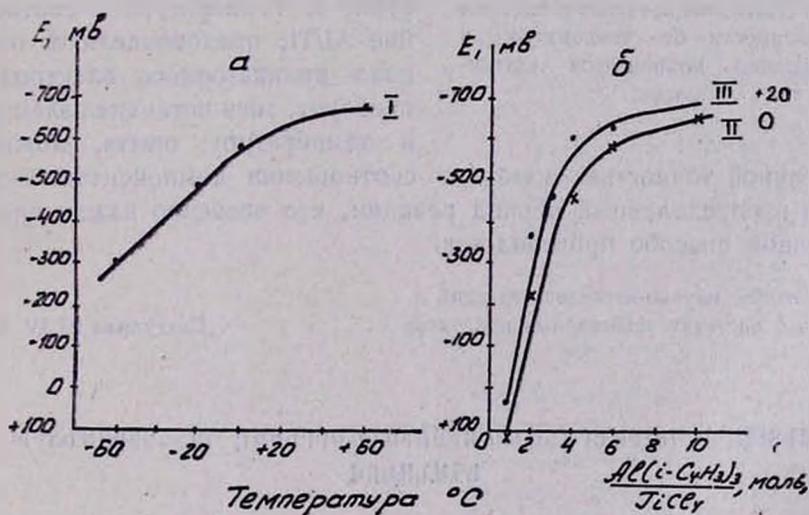


Рис. 4. Зависимость исходного потенциала катализатора от температуры реакции (а) и соотношения компонентов катализатора (б).
I — $Al/Ti = 6$, II — $t = +20^\circ$, III — $t = 0^\circ$.

Такая же зависимость прослеживается и при варьировании соотношений компонентов катализатора при одной температуре (кривые II и III) — с увеличением соотношения увеличивается катодный потенциал. Можно предположить, что чем ниже температура, тем медленнее происходит восстановление триизобутилалюминием, и, следова-

тельно, в смеси $TiCl_4$ и $Al(изо-C_4H_9)_3$ при разных температурах, но одинаковом соотношении Al/Ti содержится разное количество восстановленных форм титана. Медленное восстановление $TiCl_4$ триизобутилалюминием при низких температурах обеспечивает длительность

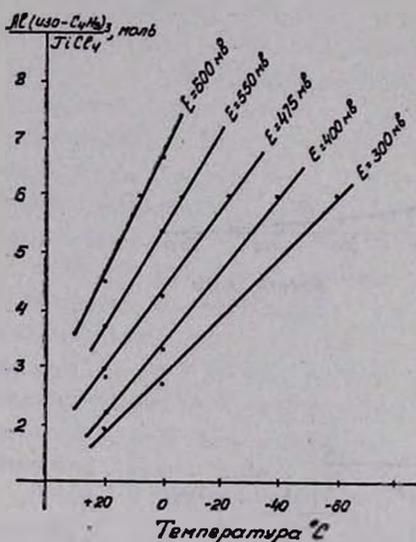


Рис. 5. Изменение потенциала системы в зависимости от температуры и соотношения компонентов катализатора.

срока службы катализатора. Кроме того, увеличение выхода полимера при понижении температуры связано также с уменьшением хемосорбции ацетилена на поверхности катализатора, т. к., по нашему мнению, лимитирующей стадией данной реакции является малая реакционная способность ацетилена вследствие его прочной адсорбции на поверхности катализатора.

Если сопоставить полученные данные по зависимости исходного потенциала катализатора от температуры и отношения компонентов катализатора, то получим семейство прямых, изображенных на рисунке 5. Температура и соотношение Al/Ti , предопределяют потенциал индикаторного электрода и, наоборот, зная потенциал электрода и температуру опыта, можно с

достаточной точностью сказать о соотношении компонентов катализатора в определенный период реакции, что особенно важно при непрерывном способе производства.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 25 IV 1966

ԱՅՅՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ, Ն. Փ. ՆՈՍԿՈՎԱ և Վ. Գ. ՊՈԴՈԼՅԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Պոտենցիոմետրիկ եղանակով քլորաենզոլի միջավայրում ուսումնասիրվել է շերմաստիճանի (-80 -ից $+80^\circ$) և կատալիզատորի կոմպոնենտների հարաբերության $[Al(իզո-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 1 : 1 - 10 : 1]$ ազդեցությունը ացետիլենի ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացման վրա: Ջերմաստիճանի նվազմանը զուգընթաց $+80$ -ից մինչև $+20^\circ$, կատալիզատորի կոմպոնենտների հաստա-

տուն հարարերութիւն դեպքում, պոլիմերի ելքը խիստ աճում է, այնուհետև շերտաստիճանի հետագա նվազումից մինչև -80° աճում է աննշան: Պոլիմերի ելքը անընդհատ աճում է նաև Al/Tl հարաբերութիւն աճից 1:1-ից մինչև 10:1:

Փորձերը ցույց են տալիս, որ պոտենցիոմետրիկ մեթոդի կիրառումը ացետիլենի պոլիմերացման ուսումնասիրման ժամանակ հնարավորութիւն է տալիս զադաիրար կադմել կատալիզատորի վիճակի մասին անմիջապես փորձի ընթացքում: Սիստեմում կատարվող ցանկացած խախտումները ճիշտ հալտածվում են պոտենցիալի չափումով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ф. Носкова, В. Г. Подоляк, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж. 20, 173 (1967).
2. Т. С. Р. Mignolet, Discuss. Faraday Soc., 8, 105, 326 (1950); Bull. Soc. Chim. Belg., 64, 126 (1955); J. Chim. Phys. 54, 19, 53 (1957).
3. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 733 (1966).