

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРА $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ В РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Н. Ф. НОСКОВА, И. М. РОСТОМЯН, В. Г. ПОДОЛЯК и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Исследована полимеризация ацетиленна на катализаторе $TiCl_4-AlR_3$, в различных растворителях (гептан, пентадекан, хлорбензол, толуол, бензол, тетралин, декалин и смесь гептан + хлорбензол) с молярным соотношением $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4$ от 1:1 до 12:1 при температуре от $+60^\circ$ до -60° .

Во всех проверенных растворителях выход полиацетиленна растет с повышением соотношения Al/Ti до $\sim 6-9$. Установлено влияние изменений температуры на выходы полимера в различных растворителях. При переходе от гептана к хлорбензолу и толуолу происходит значительное улучшение полупроводниковых свойств полимера.

Как известно, растворитель может сильно изменить скорость образования и состав продуктов полимеризации [1].

Несмотря на очевидную важность изучения влияния растворителей на процесс полимеризации в присутствии катализаторов Циглера-Натта, работ, посвященных данному вопросу, опубликовано мало. В литературе предлагается большое количество растворителей, но их подбор носит эмпирический характер.

Целью настоящей работы было изучение влияния некоторых растворителей (гептан, *n*-пентадекан, толуол, бензол, хлорбензол, смесь гептан + хлорбензол, тетралин, декалин) на процесс полимеризации ацетиленна на катализаторе $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$.

Экспериментальная часть, результаты и обсуждение

Растворители — гептан, толуол, бензол, пентадекан использовали после предварительной промывки концентрированной серной кислотой, осушки хлористым кальцием, металлическим натрием, кипячения в течение 6—7 часов над натрием с последующей разгонкой в атмосфере гелия; тетралин (марки „для хроматографии“) — без очистки. Свежеперегнаный хлорбензол-ректификат применяли после осушки над окисью кальция. С хлорбензолом, подвергнутому специальной очистке, и хлорбензолом, просушенным только над CaO , практически не получили разницы в результатах полимеризации.

Ацетилен промывался хромовой смесью, щелочным раствором пирогаллола и просушивался ангидроном. Гептановые растворы триизобутилалюминия и четыреххлористого титана периодически анализировались по известным методикам [2].

Концентрация используемых растворов $TiCl_4$ составляла 0,08 г/мл, $Al(изо-C_4H_9)_3$ —0,38 г/мл. Катализатор готовили в реакторе в атмосфере гелия добавлением четыреххлористого титана к отмеренному количеству триизобутилалюминия. Количество $TiCl_4$ во всех опытах постоянное — 0,84 ммоль.

Полимеризацию проводили в проточной по ацетилену установке. Методика проведения опыта описана в сообщении [3].

В первой серии опытов катализатор готовили при температуре полимеризации. На рисунке 1 приведены зависимости выхода полиацетилена от соотношений компонентов катализатора при температурах от $+60^\circ$ до -60° в толуоле (а), хлорбензоле (б) и гептане (в). На оси ординат—выход полимера, рассчитанный на грамм $TiCl_4$. Как следует из рисунка (а), максимальный выход полимера при температурах от $+20^\circ$ до -60° приходится на молярное отношение $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 9 : 1$ и составляет 11—13 г/г $TiCl_4$.

При температуре $+60^\circ$ выход полимера значительно ниже, с максимумом на кривой при $Al/Ti = 6$. В хлорбензоле (рис. 1, б) и в гептане (рис. 1в) при температурах от 0° до $+60^\circ$ с определенного соотношения Al/Ti (причем, чем ниже температура, тем это оптимальное соотношение выше) выход полиацетилена не зависит от дальнейшего прибавления триизобутилалюминия.

Влияние температуры полимеризации на выход полимера в использованных нами растворителях при молярном отношении $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 6$ показано на рисунке 2.

Изменение выхода полимера с понижением температуры идентично для толуола и хлорбензола, а именно—резкий подъем на кривой при снижении температуры от $+60$ до $+20^\circ$, а затем до -60° выход полимера остается практически постоянным. При прочих равных условиях активность катализатора в толуоле выше, чем в хлорбензоле. Так, при 0° выход полимера в хлорбензоле составляет 8,5, а в толуоле 10,5 г/г $TiCl_4$.

Прямо противоположная зависимость наблюдается в *n*-гептане — незначительное повышение выхода полиацетилена при снижении температуры от $+60^\circ$ до $+20^\circ$, а при дальнейшем понижении температуры происходит скачкообразное увеличение выхода (при -60° полимера получено в четыре раза больше, чем при $+20^\circ$). При температурах от $+60^\circ$ до $+6^\circ$ кривые выхода полимера практически совпадают для *n*-гептана и *n*-пентадекана. Ввиду кристаллизации *n*-пентадекана при более низких температурах, полной зависимости выхода полимера от температуры в данном растворителе не получено.

Незначительно различаются между собой данные, полученные при полимеризации ацетилена в бензоле и тетралине (кривые 4 и 7). При полимеризации в декалине максимальный выход наблюдается при $+20^\circ$ и составляет 4,4 г/г $TiCl_4$ против 7,6 г/г в тетралине.

Таким образом, размер молекулы растворителя близкой природы не оказывает решающего влияния на процесс полимеризации ацетилена (сравним гептан и пентадекан, бензол и тетралин).

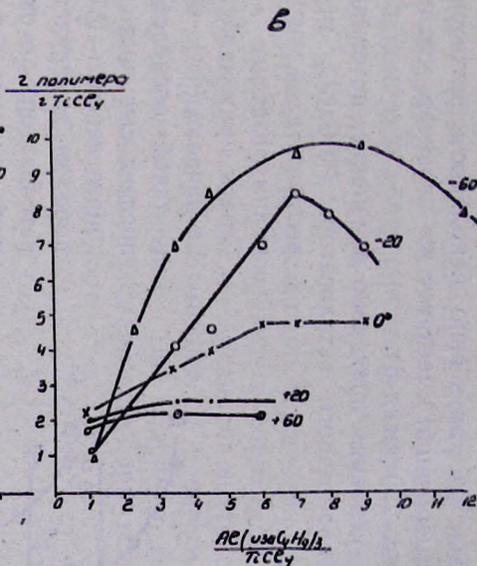
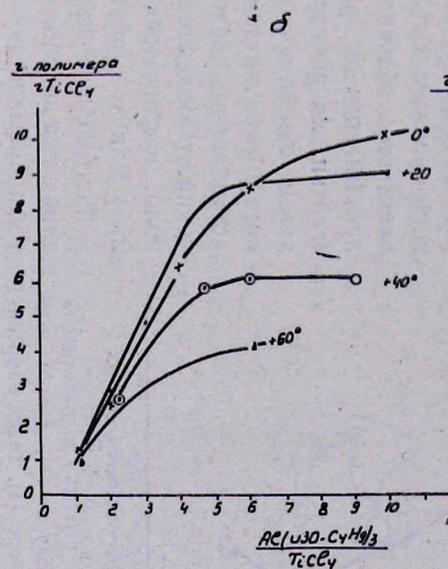
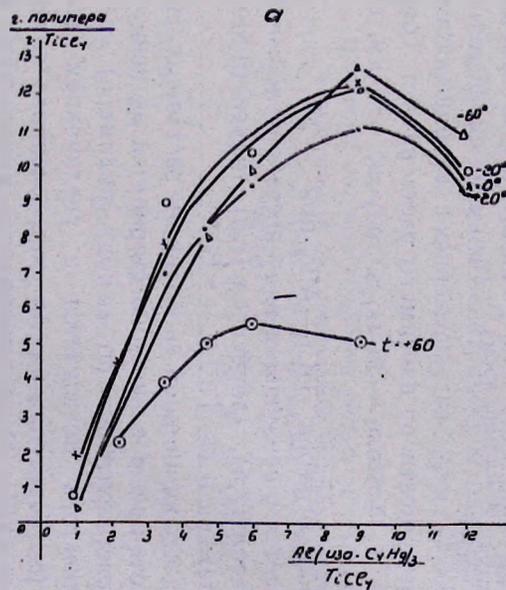


Рис. 1. Влияние соотношений компонентов катализатора в толуоле (а), хлорбензоле (б) и гептане (в) на выход полиацетиленз.
Условия: скорость C_2H_2 — 40 мл/мин, время опыта — 60 мин.

Различия во влиянии растворителей нельзя объяснить и их различной полярностью, так как в явно неполярном растворителе—бензоле процесс полимеризации имеет тот же характер, что и в толуоле и хлорбензоле (рис. 2, кривая 4).

В сравнимых условиях проверено изменение потенциала восстановленного порошкообразного катализатора Pd/CaCO_3 при внесении растворителей, испытанных в полимеризации ацетилена.

Опыты проводились в „утке“ на качалке (400—600 кач/мин) в такой последовательности: после насыщения в этиловом спирте навески Pd/CaCO_3 водородом, замерялся потенциал катализатора по отношению к насыщенному каломельному электроду. Вносился определенный объем растворителя (гептан, хлорбензол и др.), а затем ежеминутно замерялся потенциал катализатора до установления постоянного значения. Последнее, как правило, достигалось в течение 2—4 минут. Добавки гептана и пентадекана при $+20^\circ$ не влияют на потенциал катализатора. Ароматические растворители смещают потенциал катализатора в анодную сторону. Величина смещения по сравнению с исходным потенциалом

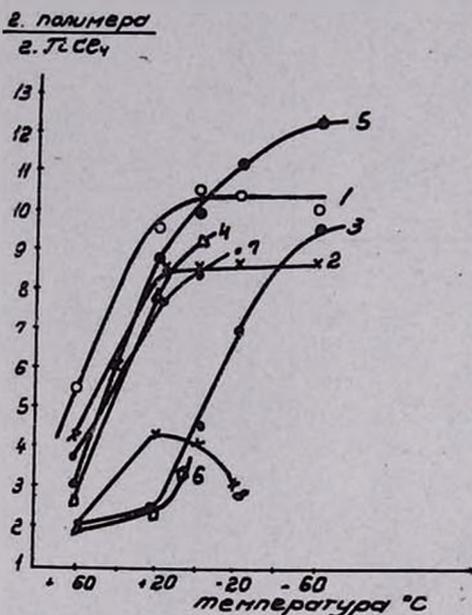


Рис. 2. Зависимость выхода полиацетилена от температуры в толуоле (1), хлорбензоле (2), гептане (3), бензоле (4), смеси хлорбензол + гептан (5), пентадекане (6), тетралине (7) и декалине (8). Условия: $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{H}_9)_3$; $\text{TiCl}_4=6$, скорость $\text{C}_2\text{H}_2=40$ мл/мин, время опыта—60 минут.

катализатора в зависимости от вносимого растворителя составляла: в тетралине—20 мв, в бензоле—35 мв, в толуоле—70 мв, в хлорбензоле—90 мв.

Активность катализатора $\text{TiCl}_4\text{—AlR}_3$ при $+20^\circ$, как видно из рисунка 2, повышается в следующем ряду растворителей: гептан (2,6), тетралин (7,6), бензол (7,8), хлорбензол (8,5), толуол (9,8) (в скобках указан выход полимера в г/г TiCl_4).

Из сравнения адсорбционной способности растворителей (по величине смещения потенциала в анодную сторону) и активности катализатора в разных растворителях (по выходу полимера) следует, что активность катализатора повышается с увеличением адсорбционной способности растворителя, но до определенного предела. Так, уже в хлорбензоле ($\Delta E = 90$ мв) активность ниже, чем в толуоле

($\Delta E = 70$ мв). В смешанном растворителе (гептан + хлорбензол) при $+20^\circ$ выход полимера выше, чем в чистом хлорбензоле.

Таким образом, зная смещение потенциала катализатора при адсорбции мономера и адсорбции растворителя, можно наметить рациональный путь подбора растворителей в стереоспецифической полимеризации.

Ранее [3, 4] нами было сделано предположение, что с понижением температуры происходит снижение хемсорбции ацетилена на поверхности катализатора. Снижение адсорбции ацетилена с понижением температуры положительно сказывается на процессе полимеризации, однако до определенного предела. Так, например, выход полиацетилена в сравнимых условиях полимеризации при температурах -20° , -40° , -60° и -75° составлял соответственно 7,0; 8,5; 9,5; 9,4 г/г $TiCl_4$.

С другой стороны, следует отметить, что с понижением температуры полимеризации увеличивается срок службы катализатора, повышается „время жизни“ активных центров (см. рис. 3).

Из данных рисунка 1 находим, что выходы полиацетилена близки, если процесс вести в толуоле при $+60^\circ$, в хлорбензоле при $+40^\circ$ или в гептане при 0° , или соответственно, при $+20^\circ$; 0° и -60° .

Интересно отметить, что при переходе от гептана к хлорбензолу и толуолу, а также с понижением температуры полимеризации происходит значительное улучшение полупроводниковых свойств полимера ацетилена, уменьшается электрическое сопротивление и энергия активации проводимости и повышается кристалличность полимера (таблица 1).

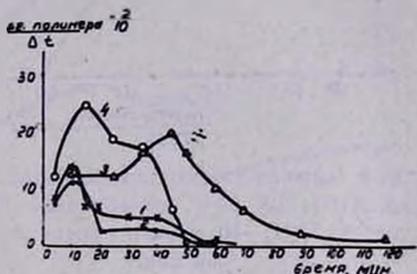


Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации ацетилена от температуры и природы растворителя. Условия: $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 3,5$; скорость $C_2H_2 = 40$ мл/мин. 1, 2 — в гептане при температуре 0° (1) и $+20^\circ$ (2), 3, 4 — то же в толуоле.

Таблица 1

Изменение полупроводниковых свойств полиацетилена в зависимости от растворителя полимеризации
Условия: $Al/Ti = 6$, t° полимериз. = $+60^\circ$

Растворитель	Интервал температур замера ρ	ρ_0 ом·см	ρ_{20} ом·см	E_a эв.
Гептан	20—110	$2,7 \cdot 10^4$	$4,3 \cdot 10^{12}$	0,95
Хлорбензол	20—110	$3,9 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^8$	0,79
Толуол	27—120		$5,6 \cdot 10^7$	0,24

Исходя из изложенного взгляда на влияние растворителя, можно обсудить и влияние акцепторных добавок на процесс полимеризации ацетилена. На рисунке 4 приведены данные по влиянию добавок ни-

тробензола на активность катализатора (выход полимера). Полимеризацию проводили в гептане при соотношении $Al/Ti = 3,5$ и температуре 0° .

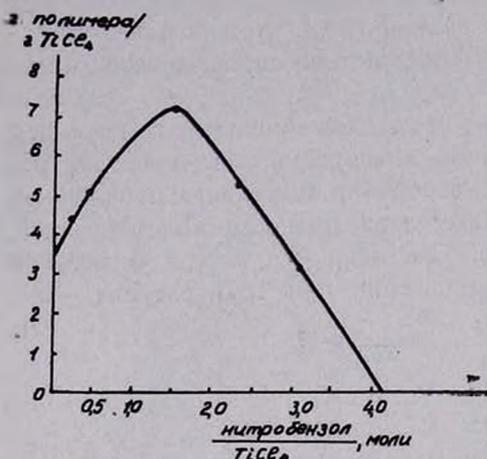


Рис. 4. Влияние добавки нитробензола. Условия: $Al/Ti = 3,5$, $t = 0^\circ$, растворитель — гептан, скорость $C_2H_2 = 40$ мл/мин, время опыта — 60 мин.

Максимальный выход полимера ($7,3$ г/г $TiCl_4$) получен при внесении нитробензола в количестве 1,5 моля на моль $TiCl_4$, добавка 4,0 молей нитробензола полностью подавляет полимеризацию ацетилена.

Величины смещения потенциала катализатора в анодную область при адсорбции ацетилена и нитробензола, близки (ΔE ацетилена = 300—400 мв, ΔE нитробензола = 350—450 мв [6]).

Небольшая добавка нитробензола к гептану при полимеризации ацетилена действует активирующе на процесс, вследствие некоторого ослабления связи хемосорбированного ацетилена с катализатором, увеличение же количества нитробензола ведет к постепенному блокированию активных центров, вытеснению ацетилена с поверхности.

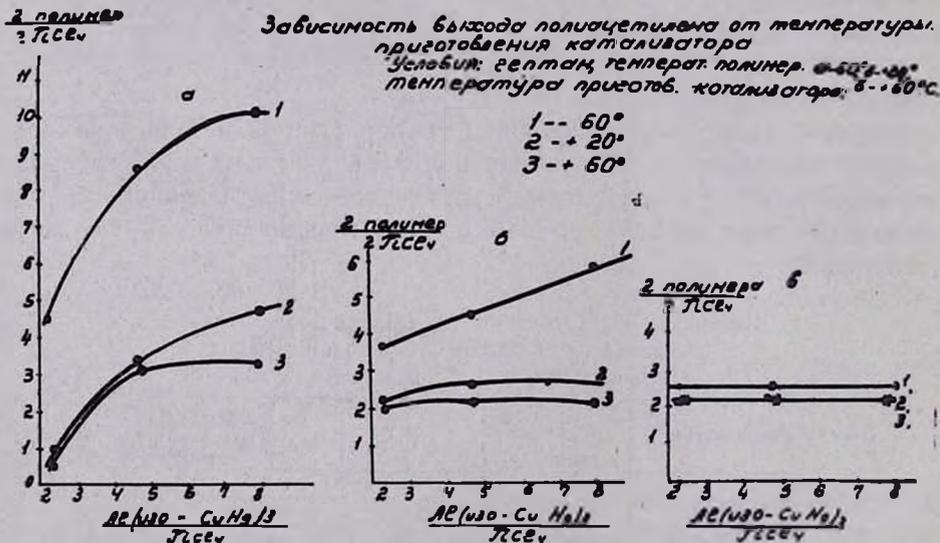


Рис. 5.

В следующей серии опытов было проверено влияние температуры приготовления катализатора на его активность. Результаты при-

ведены на рисунках 5 и 6. Как в гептане, так и в толуоле выход полиацетилена снижается с повышением температуры полимеризации. Выход полимера практически не зависит от температуры приготовления катализатора, если полимеризацию вести при $+60^\circ$; при более низких температурах полимеризации ($+20$ и -60°) активность катализатора тем выше, чем ниже температура приготовления катализатора.

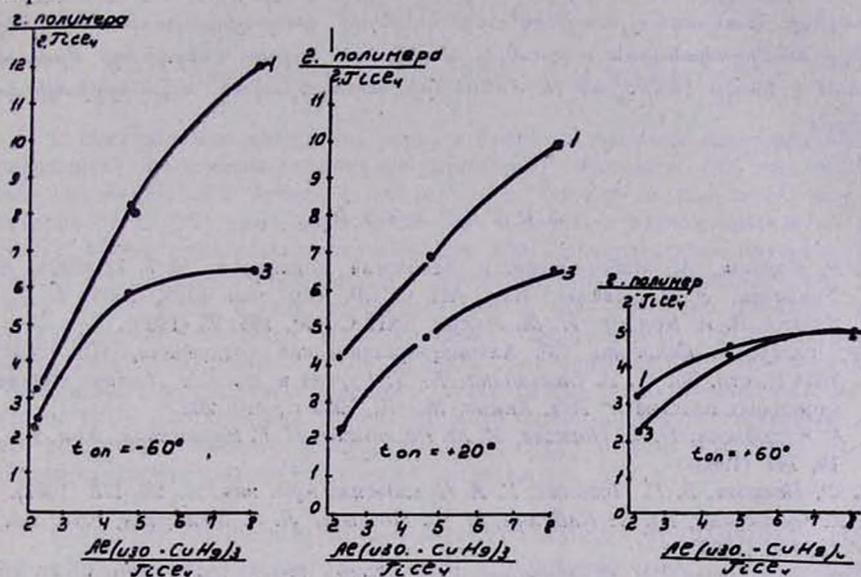


Рис. 6. Зависимость выхода полиацетилена от температуры приготовления катализатора, Условия: толуол, температура полимеризации а -60° ; б $+20^\circ$; в $+60^\circ$. Температура приготовления катализатора: 1 -60° ; 2 $+20^\circ$; 3 $+60^\circ$.

Для объяснения приведенных данных по влиянию температуры на формирование катализатора в настоящее время ведется аналитическое исследование состава катализатора.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 15 IV 1966

ԼՈՒՄԻՉՆԵՐԻ ԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ $TiCl_4-Al(iqn-C_4H_9)_3$ ԿԱՍԱԽԶԱՏՈՐԻ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ԱՅՆՏԻԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՏԻՎՈՒՄ

Ե. Տ. ՆՍՎՈՎԱ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Գ. ՊՈՒՐԿԱԿ և Գ. Ա. ԶՈՒԿԱՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ի մ

Ուսումնասիրված է ացետիլենի պոլիմերացումը Ցիզլեր-Նատտալի կատալիզատորներով, տարբեր լուծիչներում (հեպտան, պենտադեկան, քլորբենզոլ, տոլուոլ, բենզոլ, տետրալին, դեկալին և հեպտան—ըլորբենզոլ խառ-

նուրդ) հետևյալ մոլային հարաբերությամբ՝ $Al (իզո-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 1 : 1$ -ից մինչև $12 : 1$, 60° -ից — 80° ջերմաստիճանում:

Ցույց է տրված, որ բոլոր ստուգված լուծիչներում պոլիացետիլենի ելքն աճում է, երբ Al/Ti հարաբերությունը աճում է $\sim 6-9$:

Հեպտանից քլորոբենզոլին ու տոլուոլին անցնելիս բավականին լավանում են պոլիմերի կիսահաղորդիչային հատկությունները:

Լուծիչների ազդեցությունն ուսումնասիրվող պրոցեսում բացատրվում է կատալիզի հետերոգեն բնույթով՝ ազտորբվելով կատալիզատորի մակերեսին, լուծիչը անմիջականորեն ազդում է մակերեսի ազատ էներգիայի վրա, փոփոխում է կապի էներգիան և մոնոմերի հարաբերական ազտորբցիայի գործակիցը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ф. Р. Мортон, М. Майо, Химия и технология полимеров, № 7, 12 (1965). Е. А. Тинякова, Э. Э. Эйвазов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1965, 1508. Б. Д. Бабицкий, В. А. Кормер, И. М. Лалук, ДАН СССР, 185, 95 (1965).
2. К. Циглер, Г. Геллерт, Сб. Аллюминоорганические соединения, ИЛ, Москва, 1964 г., стр. 30, В. А. Баландина, Б. Д. Гурвич и др., Сб. „Анализ полимеризационных пластмасс“ Изд. Химия, М.—Л., 1965 г., стр. 202.
3. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Каралетян, Арм. хим. ж., 19, 747 (1966).
4. Н. Ф. Носкова, В. Г. Подоляк, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 20, 173 (1967).
5. Г. А. Чухаджян, Ю. К. Кабалян, Н. Ф. Носкова, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 656 (1966).
6. Д. В. Сокольский, Н. Ф. Носкова, ДАН СССР, 145, 5, 1095 (1962); В. П. Шмомина, Сб. „Каталитические реакции в жидкой фазе“. Труды Всесоюзн. конф. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1963, стр. 18.