

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+543.257.1

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ  
 СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА

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

Показано, что, применяя потенциометрический метод — измеряя потенциал платинового электрода в каталитической системе Циглера—Натта, можно проследить за изменением активности катализатора по ходу процесса полимеризации, оценить относительные адсорбционные способности различных мономеров и найти связь между потенциалом электрода, выходом полимера и степенью восстановленности титана в катализаторе.

Известно, что при смешивании  $AlR_3$  и  $TiCl_4$  в углеводородных растворителях происходит восстановление четыреххлористого титана до трех- и двуххлористого [1]. Чем больше степень восстановленности титана, тем сильнее его способность отдавать электроны [2], чем, вероятно, и объясняется активность катализатора Циглера—Натта.

Этот катализатор, полученный на основе  $AlR_3$  и  $TiCl_4$ , представляет собой твердую фазу, состоящую из диспергированного восстановленного соединения титана, обладающего основными свойствами, и адсорбированного триизобутилалюминия, имеющего кислотный характер [3]. Большинство исследователей склонно рассматривать его как типичный гетерогенный катализатор [4].

Как известно, одним из методов изучения процессов, протекающих на поверхности катализатора, является потенциометрический метод [5]. В связи с этим в настоящей работе поставлена цель выяснить возможность проведения потенциометрических измерений в каталитической системе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ , зависимость потенциала индикаторного электрода от изменения активности катализатора, а также от хода процесса полимеризации.

Экспериментальная часть

Мономеры (этилен, пропилен, ацетилен) очищались общепринятыми методами. В качестве растворителя был выбран хлорбензол, обеспечивающий достаточно хорошую электропроводность системы. Компоненты катализатора — триизобутилалюминий и четыреххлористый титан — использовались в виде разбавленных растворов в гептане. Исходная концентрация  $TiCl_4$  и  $Al(изо-C_4H_9)_3$  — 0,08 г/мл.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, рабочий объем которого составлял 200 мл. Реактор был снабжен барботером, мешалкой и двумя электродами: индикаторным — платиновым и электродом сравнения — насыщенным каломельным с ключом, заполненным раствором хлористого калия в агар-агаре.

ЭДС замерялась с помощью потенциометра ППТВ-1. В качестве нуль-инструмента служил милливольтмикроамперметр типа М-194. Точность замера составляет 1—2 мв.

Реактор в течение 15—20 минут продували инертным газом (гелием или аргоном), а затем, не прекращая тока газа, шприцем вводили рассчитанное количество  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , приливали 130 мл хлорбензола, включали мешалку и замеряли потенциал платинового электрода.

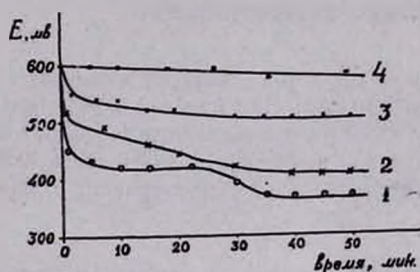


Рис. 1. Потенциометрические кривые при полимеризации ацетилена (1), этилена (2), пропилена (3). Условия: молярное отношение  $\text{Al/Ti}=5$ , температура  $+20^\circ\text{C}$ , растворитель — хлорбензол, (4) — изменение потенциала электрода в отсутствии мономера.

Через 8—10 минут потенциал становился постоянным, и это его значение принималось за исходное. После этого через реактор со скоростью 50 мл/мин. пропускали мономер, замеряя каждые две минуты потенциал. Продолжительность большинства опытов — 50 минут. По окончании опыта к реакционной массе приливали 50 мл изопропилового спирта, 20 мл разбавленной (1:1) соляной кислоты и перемешивали в течение 10 минут. Полученный полимер отфильтровывали, промывали изопропиловым спиртом, водой и сушили в вакууме на кипящей водяной бане.

На рисунке 1 приведены характерные кривые изменения потенциала платинового электрода в процессе полимеризации ацетилена, этилена и пропилена. Кривые имеют три отчетливо выраженных участка: резкий спад потенциала в анодную сторону в первые 3—5 минут, область очень медленного изменения потенциала (10—35 минут) и, наконец, участок, параллельный оси абсцисс (35—50 минут). Без мономера (кривая 4) потенциал электрода в течение 50 минут практически оставался постоянным.

Исходный потенциал для взятого отношения  $\text{Al/Ti}=5$ , как видно из рисунка 1, составляет 600—610 мв; в первые 3—5 минут реакции в зависимости от мономера потенциал смещается на разную величину. Так, при полимеризации пропилена смещение ( $E$ ) составляет 80 мв, этилена — 110 мв, ацетилена — 190 мв. Эти величины, вероятно, определяют относительную адсорбционную способность этих веществ: чем больше смещение, тем большей адсорбционной способностью обладает мономер.

Мы предположили далее, что полимеризация идет в основном на участке медленного смещения потенциала, а на третьем участке мы имеем дело с частично дезактивированным катализатором, и в последние 30—50 минут реакция идет очень медленно. Как будет показано ниже, это предположение подтвердилось при изучении выхода полимера во времени.

Как известно, соотношение компонентов циглеровского катализатора имеет решающую роль в активности катализатора, т. к. это связано с валентным состоянием титана в каталитическом комплексе. Было интересно проверить изменение потенциала электрода в системе при варьировании молярных отношений  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{TiCl}_4$ . Дополнительно нами проводился анализ состава катализатора на содержание окисленной и восстановленных форм титана по методике [6].

В таблице сопоставлены значения исходных потенциалов и состава катализатора в зависимости от соотношения при температуре  $+20^\circ\text{C}$ .

Таблица 1

| $\text{TiCl}_4$<br>ммоль | $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$<br>ммоль | Мол.<br>соотноше-<br>ние Al/Ti | %, вес           |                  |                  | $E$ , мв |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------|
|                          |                                                         |                                | $\text{Ti}^{4+}$ | $\text{Ti}^{3+}$ | $\text{Ti}^{2+}$ |          |
| 0,84                     | —                                                       | —                              | 100              | —                | —                | +350     |
| —                        | 0,84                                                    | —                              | 0                | —                | —                | + 30     |
| 0,84                     | 0,84                                                    | 1                              | 4,5              | 95,5             | 0                | + 60     |
| 0,84                     | 1,68                                                    | 2                              | 0                | 97,2             | 2,8              | —350     |
| 0,84                     | 2,52                                                    | 3                              | 0                | 96,3             | 3,7              | —490     |
| 0,84                     | 3,36                                                    | 4                              | 0                | 94,7             | 5,3              | —590     |
| 0,84                     | 5,04                                                    | 6                              | 0                | 92,3             | 6,7              | —620     |

Из данных таблицы следует, что с увеличением соотношения Al/Ti снижается количество трехвалентного титана и растет количество двухвалентного в катализаторе. Параллельно растет отрицательное значение электрода, что подтверждает высказанное выше предположение о зависимости потенциала электрода от степени восстановления титана.

На рисунке 2 показаны потенциометрические кривые при полимеризации ацетилена на катализаторе  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{—TiCl}_4$  с соотношением компонентов 1; 1,5; 2; 3; 4 и 10.

Если вместо  $E$  на оси ординат отложить  $\Delta E$  (рис. 2), то можно видеть, что кривые по форме близки и отличаются друг от друга в основном длиной второго участка (10—35 минут), т. е. участка, на котором происходит полимеризация, и величиной смещения потенциала в первые 10 минут. При этом, чем выше соотношение Al/Ti, тем меньше  $\Delta E$  адсорбции.

Потенциометрическая кривая при  $Al/Ti = 1$ , в отличие от других, выделяется резким спадом потенциала (на 250 мВ) после небольшой площадки. По всей вероятности, при недостатке триалкилалюминия ацетилен, выступая как сильный акцептор электронов, переводит титан в состояние, неактивное для данной реакции.

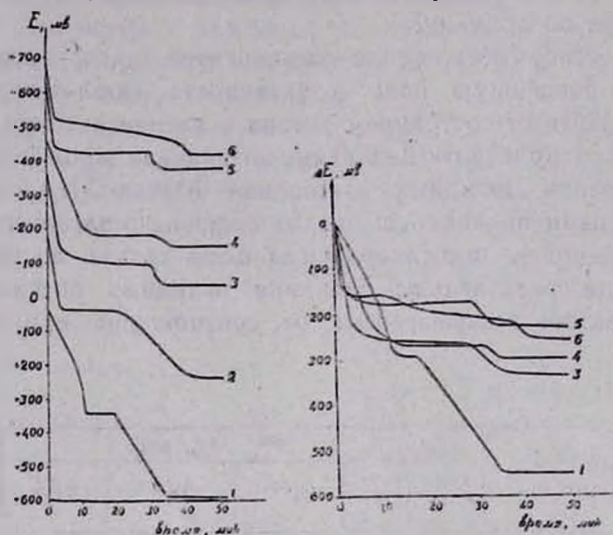


Рис. 2. Изменение потенциала индикаторного электрода (величины  $E$  и  $\Delta E$ ) в системе  $TiCl_4-AIR_3$  по времени в зависимости от соотношения компонентов катализатора (полимеризация ацетилена). Молярные отношения:  $Al/Ti$ : 1 — 1; 2 — 1,5; 3 — 2; 4 — 3; 5 — 4; 6 — 10.

На рисунке 3 приведены значения исходных потенциалов, содержания двухвалентного титана и выходы полиацетилена на катализаторах разного состава. При анализе данных по выходу полиацетилена в зависимости от соотношения видно, что выход растет от 1 г полимера на г  $TiCl_4$  при соотношении 1 до 8,3 г  $TiCl_4$  при  $Al/Ti = 4$  и далее до  $Al/Ti = 10$  изменяется очень медленно. Концентрация  $Al(изо-C_4H_9)_3$  и  $TiCl_4$  для оптимального отношения  $Al/Ti = 4$  составляет, соответственно, 26 ммоль/л и 6,4 ммоль/л.

Из сравнения кривых рисунка 3 и данных таблицы 1 видно, что потенциал электрода и выход полимера находятся в прямой зависимости от содержания  $Ti^{2+}$  или обратной от содержания  $Ti^{3+}$  в катализаторе.

Нами было проверено предположение о том, что третий участок потенциометрической кривой соответствует очень медленному процессу полимеризации. Для этого после 35 минут полимеризации опыт прерывали и определяли вес полимера. Как видно из таблицы 2, выход полимера после 35 и 50 минут полимеризации практически одинаков.

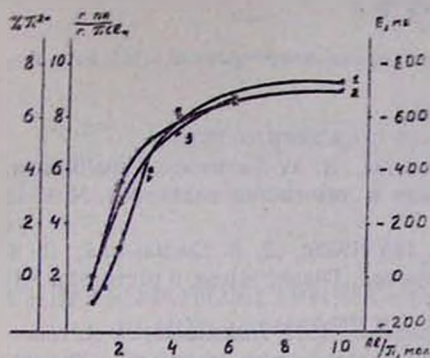


Рис. 3. Изменение выхода полиацетилена, потенциала индикаторного электрода и количества  $Ti^{2+}$  от соотношения  $Al(iso-C_4H_9)_3:TiCl_4$ . 1 — выход полиацетилена, 2 — потенциал индикаторного электрода, 3 — содержание  $Ti^{2+}$  в катализаторе.

Таким образом, показана возможность применения потенциометрического способа для изучения стереоспецифической полимеризации на катализаторах Циглера—Натта.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 10 VI 1965

ՅԻԳԼԵՐ—ՆԱՏՏԱՅԻ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ ՍՏԵՐԵՈՍԹԵՑԻՖԻԿ  
ՊՈԼԻՄԵՐԻԶԱՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅԱՆ ՊՈՏԵՆՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ՄԵԹՈԴ

Ն. Յ. ՆՈՍԿՈՎԱ, Վ. Գ. ՊՈՒՈՅԱԿ և Գ. Ա. ԶՈՒԽԱԶՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ներկա աշխատանքի նպատակն է հղել պարզելու ծիգլեր—Նատտալի կատալիզատորի վրա պոլիմերացման ուսումնասիրությունը:  $Al(iso-C_4H_9)_3/TiCl_4$  կատալիզատորի ներկայությամբ քլորբենզոլի միջավայրում ուսումնասիրվել է էթիլենի, պրոպիլենի և ացետիլենի պոլիմերացման ընթացքում պլատինի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխությունը: Պարզվել է, որ պոտենցիոմետրիկ մեթոդ կիրառելով կարելի է պոլիմերացման ընթացքում հետևել կատալիզատորի ակտիվության փոփոխությանը, գնահատել տարբեր մոնոմերների հարաբերական ադսորբցիոն ընդունակությունը և կապ հաստատել պոլիմերի ելքի ու պլատինի էլեկտրոդի պոտենցիալի փոփոխության միջև:

Այսպիսով, առաջին անգամ ցույց է տրված ծիգլեր—Նատտալի կատալիզատորի վրա ստերեոսպեցիֆիկ պոլիմերացման ուսումնասիրության համար պոտենցիոմետրիկ մեթոդի կիրառման հնարավորությունը:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, „Наука“, Москва—Ленинград, 1965.
2. F. Eirich, H. Mark, J. Coll. Sci., 11, 748 (1956).
3. A. Orzechowski, J. Pol. Sci., 34, 65 (1959).
4. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. П. Федосеева, В. Х. Быховский, Высокомолекулярное соединение, 2, 3, 404 (1960); Дж. Натта, Химия и технология полимеров, № 1, 42 (1965).
5. E. N. Müller, K. Schwabe, Kolloid. Z., 52, 163 (1930); Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ЖФХ, 26, 364 (1952); Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, АН Казах. ССР, Алма-Ата, 1962.
6. В. А. Баландина, Д. Б. Гуревич, М. С. Клещева, А. П. Николаева, В. А. Никитина, Е. М. Новикова, Сб., „Анализ полимеризационных пластмасс“, „Химия“, Москва—Ленинград, 1965, стр. 192.