

## Выводы

1. Показано, что акрилонитрил с метилметакрилатом и со стиролом образует эвтектические смеси, содержащие 0,85 мольных долей акрилонитрила, с температурой эвтектики  $-91$  и  $-85^\circ$ , соответственно.

2. Найдено, что при сополимеризации акрилонитрила со стиролом и метилметакрилатом в двухфазных системах кристалл — жидкость ( $-56$  и  $-78^\circ$ ) составы сополимеров и скорости сополимеризации постоянны и не зависят от состава исходной смеси.

3. Установленные закономерности указывают, что протекание полимеризации в бинарных системах определяется фазовой областью, в которой проводится реакция.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
21 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Tabata, G. Hashizume, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 3649, 1964.
2. G. Tabata, G. Hashizume, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 2647, 1964.
3. М. К. Яковлева, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., А10, 1946, 1968.
4. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин. Высокомолек. соед., 3, 99, 1961.
5. Л. П. Межирова, З. Смигасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., 5, 473, 1963.
6. А. Charigo, R. Cordier, J. Chim. Phys., 64, 334, 1967.
7. Л. П. Толстоухова, Диссертация, 1965.

УДК 541.124+66.095.26

## ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИОДИДОВ ТИТАНА И ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

*Л. С. Бреслер, И. Я. Поддубный, И. Ю. Церетели*

Наличие неспаренного электрона у атома титана в низших степенях окисления позволяет изучать методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) взаимодействие алюминийорганических соединений и соединений титана в процессе образования катализаторов Циглера — Натта [1, 2]. Однако эти исследования ограничены только изучением гомогенных катализаторов, поскольку кристаллический  $TiCl_3$  при комнатной температуре не дает сигнала ЭПР, что, вероятно, обусловлено расширением линии из-за малого времени спин-решеточной релаксации [3].

При изучении кинетики полимеризации бутадиена под влиянием катализитических систем на основе  $TiI_2Cl_2$  или  $TiI_4$  и  $Al$  (*изо*- $C_4H_9)_2$  было установлено, что в присутствии мономера образуется растворимый катализатор [4], поэтому такая система могла быть исследована методом ЭПР-спектроскопии.

## Экспериментальная часть

Изучение взаимодействия компонентов катализатора и полимеризацию проводили в стеклянных ампулах емкостью 50 мл, к которым припаивали обычные ампулы для ЭПР-спектроскопии. Ампулы эвакуировали при нагревании, заполняли сухим аргоном, затем в них дозировали из сосудов Шленка раствор мономера в бензоле известной концентрации и раствор триизобутилалюминия. Раствор галогенида титана подавали из шприца через самозатягивающуюся пробку непосредственно перед установкой ампулы в ЭПР-спектрометр. Запись спектра производили не позже, чем

через 5 мин. после начала опыта и повторяли периодически, что позволяло следить за изменением сигнала во времени. Измерения производили на спектрометре JES-3B при комнатной температуре. Для определения концентрации частиц с неспаренным электроном в ряде случаев в принятых условиях и обычной ампуле измеряли интенсивность сигнала раствора дифенилпикрилгидразила в бензоле ( $0,001 M$ ). Для установления положения сигнала ( $g$ -фактора) в некоторых опытах на наружную поверхность ампулы наносили кристаллики дифенилпикрилгидразила.

### Обсуждение результатов

При изучении взаимодействия  $TiI_2Cl_2$  с  $Al(iso-C_4H_9)_3$  в присутствии бутадиена нами был обнаружен асимметричный сигнал без сверхтонкой структуры, положение и ширина которого зависели от мольного соотношения  $Al : Ti$  (рис. 1 и таблица). При соотношении  $Al : Ti > 3,3$  сигнал распределен при  $g = 1,991$  и имеет ширину 36 э. Форма сигнала (соотношение

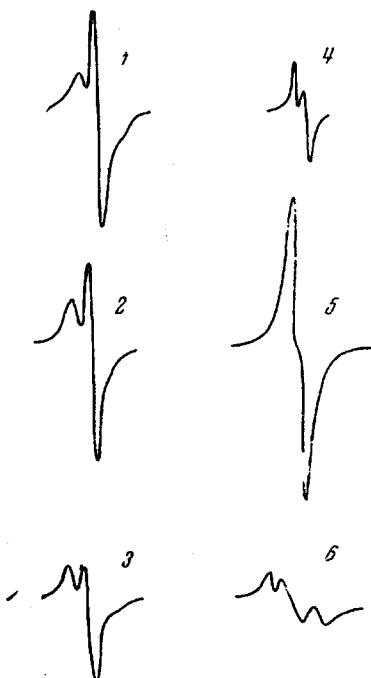


Рис. 1. Спектры ЭПР, полученные при изучении взаимодействия иодидов титана и триизобутилалюминия в присутствии мономеров. Ширина линии измерена между крайними максимумами (обозначения спектров см. таблицу)

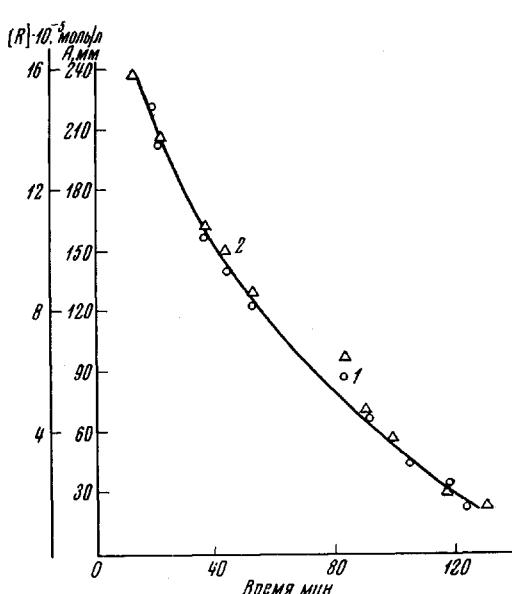


Рис. 2. Изменение во времени концентрации парамагнитных частиц  $[R]$  (1) и амплитуды сигнала ЭПР [4] (2) при полимеризации бутадиена под влиянием  $TiI_2Cl_2 + Al(iso-C_4H_9)_3 : TiI_2Cl_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$  моль,  $C_4H_6 = 1$  моль/л,  $Al : Ti = 3,3$ ; растворитель — бензол.  $[R] = I / I_0 \cdot M_0$ , где  $I$  — интенсивность сигнала комплекса;  $I_0$  — интенсивность сигнала раствора дифенилпикрилгидразила концентрации  $M_0 = 0,001$  моль

высоты составляющих его трех пиков) зависит от соотношения  $Al : Ti$  и не меняется во времени, хотя интенсивность сигнала изменяется в ходе полимеризации очень значительно (рис. 2). Сохранение формы сигнала позволяет сравнивать концентрации неспаренных электронов не по площади сигнала, а по его амплитуде (см. рис. 2, 3). Было обнаружено, что интенсивность полученного сигнала не зависит от концентрации бутадиена в растворе; максимальное значение интенсивности сигнала тем больше, чем большее концентрация  $TiI_2Cl_2$ , а скорость уменьшения интенсивности тем

выше, чем меньшее соотношение Al : Ti (при  $Al : Ti > 3,3$ ) (см. рис. 3). В некоторых случаях (при  $Al : Ti = 5$ ) удается вначале наблюдать увеличение концентрации частиц с неспаренным электроном. Максимальная

**Характеристика спектров ЭПР, получаемых при взаимодействии иодидов титана и триизобутилалюминия в присутствии мономера \***

| Соединение титана | Мольное отношение Al : Ti | <i>g</i> -Фактор | Ширина линии, э | Номер кривой на рис. 1 |
|-------------------|---------------------------|------------------|-----------------|------------------------|
| $TiI_2Cl_2$       | 3,3                       | 1,991            | 39              | 1                      |
| То же             | 5                         | 1,991            | 39              | 2                      |
| » »               | 10                        | 1,991            | 39              | 3                      |
| » »               | 2,5                       | 1,985            | 11              | 4                      |
| $TiI_4$           | 10                        | —                | 39              | 5                      |
| $TiI_2Cl_2$       | 8                         |                  | 66              | 6                      |

\* Кривые 1–5 получены при проведении реакции в присутствии бутадиена, кривая 6 — в присутствии изопрена.

концентрация комплекса, дающего сигнал, значительно меньше концентрации Ti в системе; так, при  $TiI_2Cl_2 = 3 \text{ моль/л}$ ,  $Al : Ti = 3,3$  и при  $C_4H_6 = 1 \text{ моль/л}$  она составляет 5% от концентрации титана.

При соотношениях  $Al : Ti < 3$  удается наблюдать более слабый и узкий сигнал, расположенный в другой области ( $g = 1,985$ ) (см. рис. 1 и таблицу). Возможно, в этом случае образуется комплекс, содержащий титан другой степени окисления (например,  $Ti^{III}$  при  $Al : Ti < 3$  и  $Ti^{II}$  при  $Al : Ti > 3$ ).

Наконец, следует отметить, что применение другого галогенида титана —  $TiI_4$  — позволяет получить сигнал другой формы — симметричный, но такой ширины (39 э), как при использовании  $TiI_2Cl_2$ . Замена бутадиена на изопрен приводит к резкому изменению формы сигнала (ширина 66 э), причем интенсивность сигнала при тех же концентрациях  $TiI_2Cl_2$  и  $Al$  (изо- $C_4H_9)_3$  значительно ниже, чем в случае бутадиена. Различие в форме сигнала, полученного в присутствии различных мономеров, по-видимому, вызвано тем, что мономер является лигандом в парамагнитном комплексе, дающем этот сигнал.

Асимметрия сигнала ЭПР, возникающего при взаимодействии  $TiI_2Cl_2$  и  $Al$  (изо- $C_4H_9)_3$  в присутствии бутадиена, связана, вероятно, с внутренней асимметрией комплекса и вызванной ею анизотропией *g*-фактора, а не с наличием двух комплексов, дающих разные сигналы, как наблюдали Адема с сотр. [1]. Действительно, трудно предполагать, что два различных комплекса могут разлагаться с точно одинаковой ско-

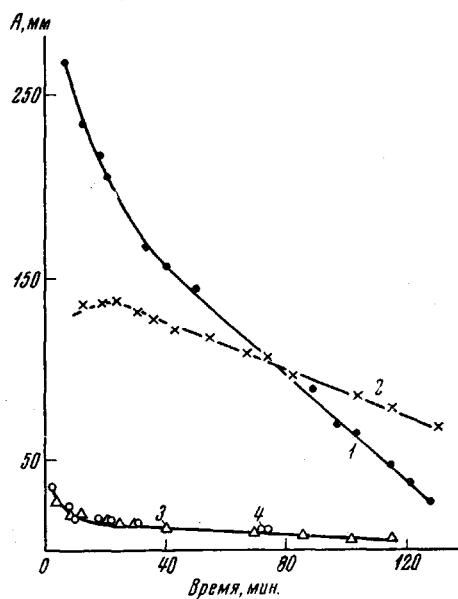


Рис. 3. Изменение во времени амплитуды сигнала ЭПР, полученного при взаимодействии  $TiI_2Cl_2$  и  $Al$  (изо- $C_4H_9)_3$  в растворе бутадиена в бензоле:

1 —  $C_4H_6 = 1 \text{ моль/л}$ ,  $TiI_2Cl_2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $Al : Ti = 3,3$ ; 2 —  $C_4H_6 = 1 \text{ моль/л}$ ,  $TiI_2Cl_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $Al : Ti = 5$ ; 3 —  $C_4H_6 = 1 \text{ моль/л}$ ,  $TiI_2Cl_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $Al : Ti = 10$ ; 4 —  $C_4H_6 = 0,5 \text{ моль/л}$ ,  $TiI_2Cl_2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $Al : Ti = 10$

ростью с сохранением формы сигнала в течение многих часов, как это наблюдается на опыте. Кроме того, существует косвенное указание на то, что асимметрия сигнала от комплекса, полученного из  $TiI_2Cl_2$ , вызвана наличием в нем двух различных атомов галогена, поскольку  $TiI_4$  дает симметричный сигнал.

Наши результаты еще не позволяют заключить, что парамагнитные частицы являются активными центрами при полимеризации бутадиена; однако необходимо отметить, что наблюдаемое изменение интенсивности сигнала ЭПР (а, следовательно, и концентрации парамагнитных частиц) во времени симбатично изменению числа активных центров в процессе полимеризации бутадиена на том же катализаторе, обнаруженному при кинетическом исследовании полимеризации при постоянной концентрации мономера [4]. Большое различие в интенсивности сигналов, полученных в присутствии бутадиена и изопрена, также, по-видимому, указывает на то, что парамагнитные частицы имеют определенное отношение к образованию активных центров, так как известно, что при применении вышеуказанной катализической системы скорость полимеризации изопрена значительно ниже [5]. Можно также предполагать, что внутри парамагнитного комплекса или комплекса, из которого он образуется, изопрен связан прочнее бутадиена. Так, при полимеризации изопрена введение бутадиена в систему не вызывает изменения сигнала ЭПР; введение же изопрена в систему, где бутадиен полимеризован под действием  $TiI_2Cl_2 + Al(iso-C_4H_9)_3$ , мгновенно вызвало исчезновение интенсивного сигнала комплекса, содержащего бутадиен.

### Выводы

1. При взаимодействии иодидов титана и триизобутилалюминия в присутствии бутадиена или изопрена обнаружены комплексы, дающие сигнал ЭПР.
2. Изучена зависимость формы и ширины сигнала ЭПР от природы мономера, иодида титана и соотношения компонентов катализатора.
3. Интенсивность сигнала парамагнитного комплекса не зависит от концентрации мономера, но возрастает с увеличением концентрации иодида титана и изменяется во времени, причем скорость изменения определяется соотношением  $Al : Ti$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
1 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. J. M. Bartelink, H. Bos, J. Smid, C. H. Vrinsen, E. H. Adema. Recueil trav. chim., 81, 225, 1961.
2. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов. Ж. физ. химии, 41, 2515, 1967.
3. Е. Н. Адема, Н. І. М. Bartelink, J. Smid Recueil trav. chim., 80, 173, 1961.
4. А. Мужай, Л. С. Бреслер, В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный. Докл. АН СССР, 180, 920, 1968.
5. Y. Furukawa, T. Saegusa et al., J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 65, 2074, 1962.

УДК 678.744:678.01:53

## ЭЛЕКТРЕТЫ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*A. Н. Губкин, В. А. Оглоблин*

В настоящее время получены электреты из большого числа органических и неорганических диэлектриков [1, 2]. Электретный эффект в полиметилметакрилате (ПММА) был впервые обнаружен Видером и Кауфма-