

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПРОПИЛЕНА
С ВИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОМ**

***В. В Америк, Д. В. Иванюков, Ф. И. Якобсон,
Б. А. Кренцель***

Ранее нами было показано, что при полимеризации пропилена (П) на катализитической системе $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_2Cl$ образуются «долгоживущие» макроцепи полипропилена (ПП) [1]. Образование долгоживущих макроцепей ПП было использовано для синтеза блок-сополимеров П с винилциклогексаном (В). Поливинилциклогексан (ПВ) обладает интересным комплексом свойств, являясь высокочастотным диэлектриком, который сохраняет высокие диэлектрические свойства вплоть до 220° . Температура плавления ПВ составляет 370° , а теплостойкость по Вика 215° . Однако, поскольку продолжительность «жизни» макроцепей ПВ неизвестна, представлялось целесообразным изучить полимеризацию В на «живых» макромолекулах П с образованием блок-сополимеров типа АААА..ААББББ (где А — мономерное звено П, Б — мономерное звено В).

В данной работе исследованы основные закономерности синтеза, а также некоторые свойства блок-сополимеров П с В.

Результаты и их обсуждение

Синтез живых макроцепей ПП, которые в дальнейшем являлись активными центрами полимеризации второго мономера, осуществляли при $30, 40$ и 70° . Температура последующей блок-сополимеризации также изменялась от 30 до 70° . Оптимальной температурой проведения реакции блок-сополимеризации, по-видимому, является 30° . Действительно, именно при этой температуре время жизни макромолекул ПП максимально, что значительно увеличивает вероятность образования блок-сополимеров.

Таблица 1

Последовательная сополимеризация П и В

Опыт №*	[$TiCl_3$], моль/л	Температура, $^\circ$ С		Время, мин.		[В], моль/л	Выход сополи- мера, г/ $TiCl_3$ мин	Содержа- ние В в сополи- мере, вес. %
		полими- резации П	блок-со- полими- резации В	полими- резации П	блок-со- полими- резации В			
1	35	30	--	120	--	--	0,45	--
2	3	70	70	90	90	2,5	3,87	--
3	35	40	40	50	120	1,50	0,95	1,10
4	35	40	40	30	120	1,50	0,96	1,75
5	35	30	30	60	120	1,69	0,65	1,5
6	35	30	30	60	270	1,78	0,71	2,2
7	35	30	30	90	180	1,25	0,54	2,6
8	26	30	30	120	180	1,75	0,63	3,5
9	35	30	30	60	180	3,00	0,05	32,0
10	35	30	30	60	180	2,50	0,07	23,0

* Опыты 9, 10 проведены при $[П] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; опыты 1—8 — при $[П] = 5—6,0$ моль/л.

Экспериментальные данные по синтезу блок-сополимеров П с В, полученных последовательной сополимеризацией мономеров, приведены в табл. 1.

Состав блок-сополимеров П с В оценивали с помощью ИК-спектроскопии по описанной методике [2] и по балансу мономера. При определении состава сопо-

лимеров методом ИК-спектроскопии использовали отношение оптических плотностей полос поглощения 893 см^{-1} (колебания циклогексанового кольца) и 1380 см^{-1} (симметричные деформационные колебания групп CH_3). Однако при содержании В в сополимерах менее 10 мол. % полоса 893 см^{-1} перекрывается полосой 900 см^{-1} , характерной для кристаллического ПП. В этом случае состав сополимеров определяли по балансу мономера. Для этого по окончании сополимеризации реакционную массу обрабатывали взвешенным количеством изопропилового спирта. Затем хроматографическим методом определяли количество непрореагированного В (рис. 1). По разности количества В, взятого в реакцию сополимеризации и оставшегося после ее окончания, вычисляли количество мономера, вошедшего в сополимер. Этот метод позволяет достаточно точно определить содержание В в сополимерах, поскольку экспериментально установлено, что в данных условиях не протекает реакция изомеризации В в нереакционноспособные изомеры, характерная для других случаев [3]. Активными центрами (АЦ) полимеризации В являются живые макроцепли ПП. Концентрация живых макромолекул ПП c^* при 30° определена ранее и составляет $6,25 \cdot 10^{-2}$ моль АЦ/моль TiCl_3 [4]. Зная концентрацию АЦ и эффективную константу скорости полимеризации В k_{eff} на макроцепях ПП, мы оценили величину элементарной константы скорости роста винилциклогексановых блоков k_p . Эффективную константу скорости блок-сополимеризации В с живыми макроцепями ПП можно определить из соотношения

$$k_{\text{eff}} = \frac{Q_B}{q\tau[B]} = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ л/г·мин},$$

где Q_B — количество винилциклогексана, вошедшего в блок-сополимер, моли; q — навеска TiCl_3 , г; τ — время блок-сополимеризации, мин.

Таким образом, элементарная константа скорости блок-сополимеризации В (при 30°) равна

$$k_p = k_{\text{eff}} / c^* = 0,002 \text{ л/моль·сек.}$$

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1 (опыты 1—8), показывают, что полученные блок-сополимеры В и П содержат не более 4 вес. % В. В данных условиях полимеризации образующаяся макроцепь блок-сополимера состоит, очевидно, из блоков ПП и ПВ, и конечное содер-

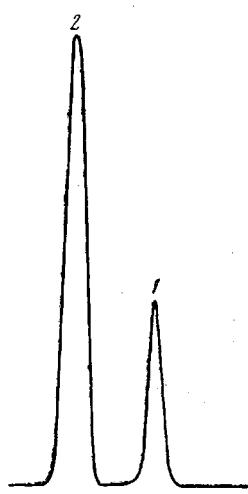


Рис. 1. Хроматограмма смеси, полученной после обработки взвешенным количеством изопропилового спирта, продуктов блок-сополимеризации пропилена с винилциклогексаном:

1 — винилциклогексан (11,5 вес. %); 2 — изопропиловый спирт (88,5 вес. %)

Таблица 2

Свойства механических смесей ПП и ПВ и блок-сополимеров П и В

Опыт, №	Содержание ПВ(В), вес. %		Предел прочности при разрыве, kG/cm^2	Относительное удлинение, %	Морозостойкость, $^\circ\text{C}$	Удельная ударная вязкость, $\text{kG}\cdot\text{см}/\text{см}^2$	Теплостойкость по Вика
	смесь	блок-сополимер					
1	—	—	310	350	-10	5,13	92
2	—	0,93	320	470	-25	7,25	110
3	—	1,10	280	670	-20	6,54	105
4	—	1,75	340	400	-25	7,24	107
5	—	1,90	410	850	-32	14,70	106
6	—	2,60	300	760	-30	11,10	107
7	—	2,90	320	750	-30	11,70	109
8	—	3,20	350	800	-30	19,20	108
9	—	3,50	330	700	-35	16,40	116
10	—	3,70	330	620	-35	18,20	109
11	1	—	320	260	-8	5,60	90
12	2	—	310	260	-9	5,30	94
13	3	—	320	260	-10	5,40	93
14	5	—	310	260	-10	4,20	92
15	10	—	280	250	-10	3,50	94

жение звеньев В в сополимере определяется соотношением длин этих блоков. Для рассматриваемого случая, когда отсутствуют процессы ограничения цепи, длину блоков ПП можно регулировать, варьируя концентрацию П или время его полимеризации. Поэтому с целью получения блок-сополимеров с повышенным содержанием звеньев В был проведен ряд опытов, при которых полимеризацию П осуществляли при пониженной концентрации мономера (опыты 9, 10, табл. 1). В качестве растворителя использовали *n*-гептан; концентрацию П поддерживали в процессе полимеризации равной $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (по сравнению с 5–6 моль/л). Последующую полимеризацию В на живых макроцепях ПП проводили при концентрации В 2,5–3,0 моль/л в течение 3 час. При таком методе последовательной полимеризации были получены блок-сополимеры с содержанием звеньев В до 15 мол. %. Правда, столь значительное снижение концентрации П вызвало соответственно и падение скорости полимеризации и, как следствие этого, низкий выход блок-сополимера.

Блок-сополимеры исследовали методами ИК-спектроскопии и термоокислительной деструкции в кислороде. Определены также некоторые свойства блок-сополимеров. Методом ИК-спектроскопии по соотношению интенсивностей полос поглощения D_{983}/D_{973} , D_{973}/D_{1380} и D_{998}/D_{973} оценены степень кристалличности и параметры стереорегулярности блок-сополимеров П и В. Параметры стереорегулярности блок-сополимеров и гомополипропилена близки и составляют 97 и 99 % соответственно. Для статистических сополимеров П и В

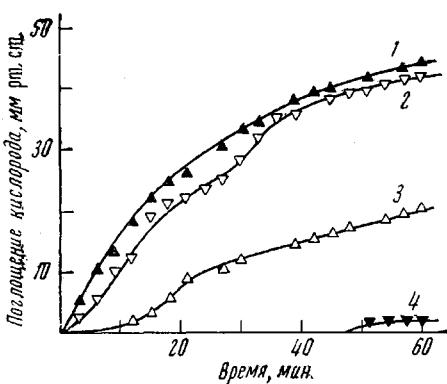


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при 200° и остаточном давлении кислорода 200 мм рт. ст.

1 — полипропилен; 2 — механическая смесь полипропилена (97 вес. %) и поливинилциклогексана (3 вес. %); 3 — блок-сополимер пропилена с винилциклогексаном (3 вес. %); 4 — поливинилциклогексан

равного состава параметры стереорегулярности значительно ниже. Для блок-сополимеров, по сравнению с ПП, наблюдается также незначительное снижение степени кристалличности. Степень кристалличности блок-сополимеров составляет 68–70 %, а полипропилена — 72–74 % при практически одинаковой стереорегулярности макроцепей. Возможно, что это связано с большими стерическими затруднениями при кристаллизации блок-сополимеров. Кроме того, блок-сополимеры П и В в отличие от ПП и механических смесей гомополимеров обладают более высокой стабильностью в процессе термоокислительной деструкции в атмосфере кислорода (рис. 2).

Образование истинных блок-сополимеров подтверждается сопоставлением физико-механических свойств полученных сополимеров и механических смесей ПП и ПВ равного состава. Физико-механические свойства смесей ПП и ПВ и блок-сополимеров приведены в табл. 2. Блок-сополимеры по комплексу свойств выгодно отличаются от ПП и механических смесей гомополимеров. Морозостойкость блок-сополимеров повышается до -35 – -30 ° по сравнению с -5 – -10 ° для ПП и механических смесей. Наряду с этим наблюдается значительное повышение теплостойкости полимера до 116°. Следует отметить, что известные до сих пор случаи улучшения морозостойкости ПП путем сополимеризации П с этиленом и рядом других мономеров сопровождались заметным снижением теплостойкости ПП. Факт повышения морозостойкости ПП за счет введения блоков полимера, который сам обладает высокой температурой хрупкости, удивителен. По всей вероятности, его можно объяснить особенностями морфологии надмолекулярной структуры полимера и формированием специфических над-

молекулярных образований, определяющих существенное понижение температуры хрупкости. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения. Таким образом, для блок-сополимеров П и В расширяется область рабочих температур на 30–32°. Следует также отметить, что для блок-сополимеров значительно увеличивается стойкость к ударным нагрузкам. По стойкости к ударным нагрузкам полученные блок-сополимеры практически не уступают известным этилен-пропиленовым полимерам. Величина удельной ударной вязкости блок-сополимеров достигает 19,0 кГ·см/см² (по Изоду с надрезом). Соответствующая величина для гомополипропилена не превышает 4–6 кГ·см/см².

Синтез блок-сополимеров П и В расширяет область применения полиолефинов в особенности в случае необходимости получения материалов с повышенным сопротивлением к воздействию ударных нагрузок при низких температурах, а также в качестве диэлектриков.

Экспериментальная часть

Методика очистки применяемых мономеров, состав катализаторов полимеризации, схема установки описаны ранее [1, 5]. Блок-сополимеры П с В получали последовательной сополимеризацией в две стадии. Вначале проводили полимеризацию П в течение 30–120 мин. при 30–70°. Затем из реакционного объема удаляли непреагировавший П, реактор продували аргоном и последовательно вводили пропан, который использовали в качестве растворителя, и В. Реакцию полимеризации В вели на живых макроцепях ПП. Длительность стадии полимеризации В варьировали от 90 до 270 мин., температура реакции — от 30 до 70°. Концентрация TiCl₃ составляла 3–3,5 ммоль/л, отношение Al(C₂H₅)₂Cl / TiCl₃ = 3.

Хроматографирование смесей В — изопропиловый спирт осуществляли на хроматографе Перкин — Эльмер по описанной методике [1]. Термоокислительную деструкцию блок-сополимеров в среде кислорода изучали на статической вакуумной установке [6].

Московский нефтеперерабатывающий
завод

Поступила в редакцию
9 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, В. Ф. Петрова, В. Ш. Штейнбак, Д. В. Иванюков, Пласт. массы, 1970, № 3, 11.
2. Ю. В. Киссин, Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А14, 3, 1972.
3. В. И. Клейнер, Диссертация, 1969.
4. Ф. И. Якобсон, Диссертация, 1971.
5. Ф. И. Якобсон, В. В. Америк, Д. В. Иванюков, В. Ф. Петрова, Ю. В. Киссин, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А13, 2899, 1971.
6. П. И. Левин, Ж. физ. химии, 38, 672, 1964.

УДК 541.64:547.533

АЛКИЛИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА И КАТИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА ЦИГЛЕРА

P. X. Кудашев, О. Н. Пирогов, | Н. М. Чирков

Известно, что в присутствии катализатора TiCl₄ + AlR₂Cl происходит алкилирование пропиленом ароматических соединений. В данной работе изучена реакция алкилирования толуола пропиленом на катализаторе TiCl₄—Al-(изо-C₄H₉)₂Cl (Al : Ti = 0,7) с целью сравнения ее с хорошо известным процессом Фриделя — Крафтса.

Алкилирование толуола проводили в среде жидкого пропилена в установке высокого давления с мешалкой винтового типа. Подробная методика работы и способ расчета глубины превращения опубликованы ранее [1]. Невступивший в реакцию