

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

Таблица 1

Полимеризация пропилена в присутствии толуола
(60°; 0,6 г Al-(изо-C₄H₉)₂Cl; 0,9 г TiCl₄; 120 г C₆H₆; Al : Ti = 0,7)

Опыт, №	CH ₃ OH, моли	[C ₆ H ₅ CH ₃], моль/л	Глубины превращения по		$k_{\Pi} \cdot 10^3$	$k_T \cdot 10^3$ *	\bar{M}_n	x, %	$N_{\text{алк}}/N_T$
			пропилену	толуолу					
1	0	2,04	0,76	0,21	1,5	0,35	216	40,24	1,00
2	0,0016	2,04	0,88	0,82	16	4,95	240	0,30	1,01
3	0,0015	0,54	0,75	0,67	36	4,50	350	50,50	0,92
4	0,0015	0,54	0,66	0,50	30	5,00	388	54,50	0,94

* k_{Π} и k_T — константы скорости расхода пропилена и толуола соответственно.

** $N_{\text{алк}}/N_T$ — отношение числа молей образовавшихся диалкилбензолов к числу молей прореагировавшего толуола.

Таблица 2

Фракционный состав полимеризата в опыте 2

\bar{M}_n	Мольная доля фракции, %	x, мол. %	Среднечисленная степень полимеризации алкильных групп	Мольная доля толуола в фракции, %	\bar{M}_n	Мольная доля фракции, %	x, мол. %	Среднечисленная степень полимеризации алкильных групп	Мольная доля толуола в фракции, %
92	14,00	0,2	0	99,8	184	8,55	—	2,2	—
93	2,58	10,8	1,0	82,0	204	10,30	—	2,7	—
132	3,15	—	1,0	32,0	208	15,10	—	2,8	—
180	21,06	—	2,1	—	347	25,26	—	6,0	—

толуол определяли хроматографическим анализом фракций, полученных при вакуумной ректификации полимеризата. Среднечисленный молекулярный вес \bar{M}_n определяли по методу измерения тепловых эффектов конденсации [2], учитывая мольную долю свободного толуола. Степень ненасыщенности находили по бромному числу. Типы двойных связей и порядок размещения заместителей в бензольном кольце определяли анализом ИК-спектров. Используемый в реакции пропилен содержал влагу и сернистые соединения не более $10 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно. Толуол и метиловый спирт очищали и абсолютизовали по стандартным методикам.

Наблюдаемая константа скорости расхода пропилена в присутствии толуола уменьшается примерно в два раза по сравнению с контрольными опытами ($1,5 \cdot 10^{-3}$ вместо $3,3 \cdot 10^{-3}$ л/г TiCl₄ мин). Каждая молекула олигомера, синтезированного в среде жидкого пропилена, содержит одну двойную связь, в то время как степень ненасыщенности продуктов реакции в опытах с толуолом составляет всего 40 мол. % (табл. 1). ИК-спектры продуктов реакции свидетельствуют о наличии *пара*-, *мета*- и *ортого*-диалкилбензолов (интенсивные полосы в области 700 – 800 cm^{-1}). Известно, что сокатализатором катионных процессов алкилирования обычно бывают сле́ды влаги или хлористого водорода, образующегося при гидролизе хлоридов металлов. Скорость алкилирования бензола в присутствии исследуемой системы также резко возрастает с добавками небольших количеств воды или спирта [3].

Опытным путем было установлено, что оптимальное мольное соотношение CH₃OH : TiCl₄ = 0,3. Взаимодействие между этими компонентами проводили в среде жидкого пропилена и толуола при 60° в течение 1 часа. Реакция алкилирования начиналась только после подачи в реактор дизобутилалюминийхлорида. Катализатор, модифицированный метанолом, обладает значительно большей активностью. Константа скорости олигомери-

зации пропилена (без толуола) в присутствии метанола возрастает от $3,3 \cdot 10^{-3}$ до $20 \cdot 10^{-3}$ л/г TiCl_4 мин и примерно в 15 раз увеличивается константа скорости реакции алкилирования толуола ($5,5 \cdot 10^{-3}$ вместо $0,3 \cdot 10^{-3}$ л/г TiCl_4 мин). В результате конверсия толуола достигает 80, а доля непредельных олигомеров в полимеризате падает до 0,3 мол. %. (табл. 1, опыт 2 и табл. 2). В этом опыте было получено 0,615 моля алкилпроизводных бензола, а толуола вступило в реакцию 0,63 моля. Расхождение между этими величинами во всех случаях не превышает ошибок анализа. Следовательно, каждая насыщенная олигомерная молекула содержит одно бензольное кольцо.

Алкилирование толуола может происходить при его взаимодействии с образовавшимися молекулами олигомера. Для выяснения механизма реакции через 30 мин. после начала реакции (табл. 1, опыт 4) выпустили через газовый счетчик не вступивший в реакцию пропилен. С помощью специального устройства отобрали пробу для анализа и для увеличения действующей концентрации ввели в реактор 0,159 моля толуола. В реакторе согласно результатам анализа находилось 0,122 моля непредельных олигомеров с $M_n = 388$, 0,108 моля диалкилбензолов и 0,256 моля толуола. Реакцию между олигомерами пропилена и толуолом проводили при 60° в присутствии каталитически активной системы в течение 2,5 час. При анализе реакционной смеси было установлено, что количество толуола, M_n полимеризата и степень его ненасыщенности фактически не изменились (0,255 моля; 380; 54% соответственно). Следовательно, алкилирование толуола происходит только при его взаимодействии с растущей цепочкой. Из результатов опытов нетрудно видеть, что этот процесс одновременно сопровождается передачей цепи. Так, например, в опыте 2 было получено 0,615 моля алкилпроизводных толуола, а катализатора было взято $4 \cdot 10^{-3}$ моля. Таким образом, на каждом активном центре произошло по меньшей мере 150 актов реакции алкилирования.

Полученные данные позволяют оценить величину константы скорости передачи цепи к толуолу. Вероятность образования ненасыщенного соединения (и, соответственно, мольная доля олигомеров пропилена x) определяется следующим равенством:

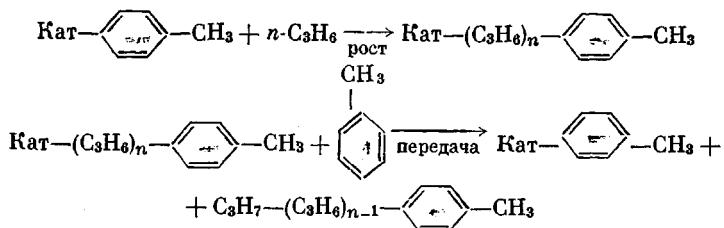
$$\frac{k_0^n c_n}{k_0^n \cdot c_n + k_0^r \cdot c_r} = x, \quad (1)$$

где k_0^n , k_0^r — константы скорости передачи цепи к пропилену и толуолу; c_n , c_r — концентрации пропилена и толуола. Среднедействующая $c_n \approx \simeq 5$ моль/л, $c_r = 2$ моль/л, $x = 0,003$ (табл. 1, опыт 2). Изменением c_r в первом приближении можно пренебречь, так как дизамещенные бензолы также могут выступать в роли агентов передачи цепи (в продуктах реакции присутствуют небольшие количества полизамещенных бензолов). Из равенства (1) следует, что $k_0^r/k_0^n = 10^3$. Для рассматриваемого случая среднечисленная степень полимеризации равна 3,6, откуда

$$\frac{k_p \cdot c_n}{k_0^n \cdot c_n + 10^3 k_0^n \cdot c_r} = 3,6, \quad (2)$$

где k_p — константа скорости роста цепи; $k_p/k_0^n = 1,5 \cdot 10^3$. Такое большое значение отношения констант скорости роста и скорости передачи цепи не характерно для исследуемого катализатора олигомеризации пропилена. Ранее было установлено, что отношение k_p/k_0^n для этого катализатора равно 10 [1]. По нашему мнению, такое различие отражает изменение свойств катализатора в среде толуола. В предыдущей работе при изучении продуктов взаимодействия TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в среде толуола было установлено, что практически все алкильные группы алюминийорганического соединения, находящегося в растворе, обмениваются на фенильные, а газообразные продукты реакции состоят из этиана. В таком случае, почти исключительное образование алкилбензолов в опытах с $c_r = 2$ моль/л можно объяс-

нить следующей специфичной для данных условий реакцией передачи цепи:



Видно, что передача к толуолу происходит, когда одна из фенильных групп металлоорганического соединения, входящего в состав катализатора в результате роста, «превращается» в алкильную, поэтому передача цепи является реакцией обмена лигандов, что согласуется с результатами предыдущей работы.

В реакции Фриделя – Крафтса алкилирование бензола происходит практически исключительно одиночными мономерными звеньями, в то время как при фракционировании полимеризата, полученного на исследуемой системе, удается выделить фракции алкилбензолов с алкильными группами, состоящими из 10–12 мономерных единиц, $\bar{M}_n = 588$. Предлагаемая схема реакции позволяет объяснить причину образования сравнительно высокомолекулярных алкилбензолов в присутствии исследуемой системы. При достаточно высокой концентрации толуола основным актом передачи цепи является передача к толуолу. Следовательно, изучаемая в данной работе реакция относится к классу катионных процессов теломеризации. При анионной теломеризации этилена в присутствии литийорганических соединений передача цепи осуществляется атомами водорода метильной группы молекулы толуола [5]. Значение соотношения констант k_t/k_0^n и мольная доля ненасыщенных олигомеров меняются с уменьшением концентрации толуола. Так, если при $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3] = 2 \text{ моль/л}$ $k_t/k_0^n = 10^3$, то для $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3] = 0,5 \text{ моль/л}$ k_t/k_0^n падает до четырех, что, очевидно, является следствием образования катализатора с неоднородными активными центрами.

Авторы благодарят Ю. В. Киссина за анализ ИК-спектров продуктов реакции.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
9 XI 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Ришина, О. Н. Пирогов, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., A11, 955, 1969.
- Е. В. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
- Пат. США 3108145, 1960; 3168588, 1960.
- Л. А. Ришина, Диссертация, 1971.
- Н. Петров, М. Генусов, Ионная теломеризация, «Мир», 1971.