

молекул и, по-видимому, взаимного положения групп OH в элементарном звене на реакционную способность полисахаридов. Согласно данным [5–8], амилоза V имеет спиральную структуру макромолекулярной цепи, стабилизация которой осуществляется внутримолекулярными водородными связями. Это, вероятно, приводит к значительному ослаблению интенсивности межмолекулярного взаимодействия. Данные о строении амилозы В немногочисленны. Согласно [13], для амилозы В характерна линейная структура макромолекулярной цепи с прочными водородными связями между макромолекулами. Наряду с этим имеются данные [8] о возможности существования в амилозе В спиральной структуры иного типа с измененной конформацией элементарных звеньев (B1). Значительно более низкая реакционная способность амилозы В по сравнению как с целлюлозой, так и с амилозой V может быть, по-видимому, связана как с большей интенсивностью межмолекулярного взаимодействия в амилозе В, так и с наличием в ней элементарных звеньев в конформации B1(3B).

Обе структурные модификации амилозы способны к взаимным превращениям. Если амилозу В растворить в формамиде и высадить в 80%-ную CH_3COOH с последующим вытеснением последней ледяной уксусной кислотой и провести ацетилирование такого продукта в уксуснокислой среде, то она ацетилируется примерно с той же скоростью, что и амилоза V. При обработке амилозы V водой она снова переходит в неактивную форму В, и скорость ее ацетилирования соответственно резко снижается. Такой взаимный переход отдельных структурных модификаций путем указанных обработок может быть осуществлен несколько раз.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
16 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Скокова, К. П. Хомяков, А. Д. Вирник, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., *B13*, 24, 1971.
2. И. Л. Войтенко, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., *B13*, 66, 1971.
3. Л. П. Ткачева, Э. Л. Аким, Л. С. Гальбрайх, Высокомолек. соед., *A13*, 1819, 1971.
4. М. С. Дудкин, Успехи химии, *31*, 1179, 1962.
5. С. Я. Френкель, Успехи химии, *19*, 490, 1950.
6. R. E. Rundle, D. J. French, J. Amer. Chem. Soc., *65*, 1707, 1963; F. F. Mikus, R. M. Hixon, R. E. Rundle, J. Amer. Chem. Soc., *68*, 1115, 1946.
7. W. Banks, C. T. Greenwood, Biopolymers, *11*, 315, 1972.
8. R. H. Marchessault, A. Sarko, Advances Carbohydr. Chem., *22*, 421, 1967.
9. З. А. Роговин, М. С. Свердлин, Ж. прикл. химии, *12*, 1170, 1939.
10. Н. И. Кленкова, О. Л. Кулакова, Н. Д. Цимара, Е. И. Хлебосолова, Ж. прикл. химии, *35*, 2778, 1962.
11. T. J. Schoch, Advances Carbohydr. Chem., *1*, 247, 1945.
12. В. И. Деулин, Получение амилозной и амилопектиновой фракций крахмала и перспективы их применения, ЦИНТИпищепром, 1968.
13. R. E. Rundle, L. Daasch, D. French, J. Amer. Chem. Soc., *66*, 130, 1944.

УДК 541.64:547 (26+313.2)

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

НА СИСТЕМЕ $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$

В СРЕДЕ АРОМАТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

П. Е. Матковский, Л. Н. Руссиян

Олигомеризация протекает в присутствии комплексных катализаторов, состоящих из соединений переходных металлов (преимущественно галогенидов и алcoxидов Ti, Zr, Ni) и характеризующихся высокой кислотностью по Льюису, алюминийорганических соединений $-\text{RAlCl}_2$, $\text{R}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ в среде бензола, толуола, хлорбензола, пропилена, хлористого этила и т. п. [1–10]. Процесс олигомеризации этилена на указанных катализаторах

проходит в мягких условиях с высокой скоростью. Эти системы отличаются от типичных комплексных металлоорганических катализаторов тем, что олигомеризация протекает с высоким каталитическим выходом по переходному металлу (до 2000 цепочек на каждый атом) и алюминию, а образующиеся при этом продукты характеризуются низким молекулярным весом и содержат по одной двойной связи на молекулу. Кроме того, рост цепи в процессе олигомеризации сопровождается изомеризацией мономер-

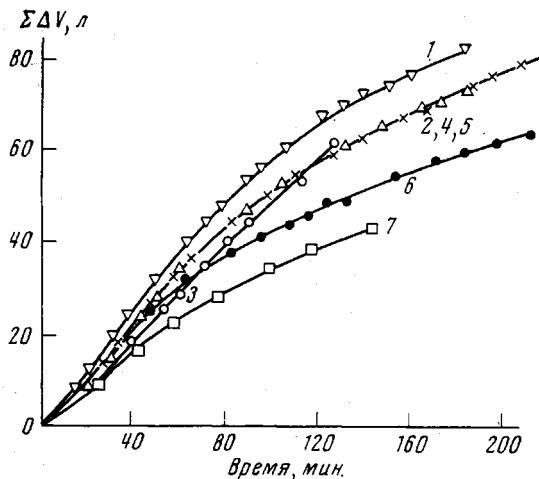


Рис. 1. Влияние состава исходной смеси этилена с пропиленом на расходование их в процессе соолигомеризации при содержании пропилена в исходной смеси сомономеров, равном 2,46 (1); 2,95 (2); 3,57 (3); 6,77 (4); 18,4 (5); 19,4 (6); 29,3 об. % (7). Здесь и на рис. 2 $[TiCl_4] = 7,5$; $[AlC_2H_5Cl_2] = 60$ моль/л; $Al : Ti = 8,0$; 0,2 л толуола, 20°

ных звеньев, а ограничение приводит к алкилированию ароматических растворителей растущими цепочками [10], такие реакции характерны для катионных катализаторов. Для определения природы активных центров и места этих систем в ряду других катализаторов большой интерес представляют сведения о реакционной способности различных олефинов в процессе сополимеризации. С этой целью нами изучена соолигомеризация этилена с пропиленом на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ в среде толуола.

Соолигомеризацию этилена с пропиленом изучали в статических условиях в реакторе периодического действия при постоянной температуре (20°), постоянном давлении (суммарное давление мономеров 2 атм) и интенсивном перемешивании реакционной массы. Давление в реакторе в процессе олигомеризации поддерживали на постоянном уровне за счет непрерывной подачи в реактор смеси мономеров заданного состава. Из рис. 1 видно, что с увеличением содержания пропилена в исходной смеси сомономеров все более проявляется тенденция к понижению скорости соолигомеризации и общего расхода мономеров. Хроматографический анализ газовой фазы в реакторе показывает (рис. 2), что в процессе соолигомеризации этилен расходуется с более высокой скоростью, в результате чего происходит накопление пропилена. Данные рис. 2 позволяют рассчитать константы соолигомеризации, не прибегая к анализу продуктов соолигомеризации. Для этого мы воспользовались кинетическим методом, основанным на экспериментальном определении скоростей вхождения мономеров в соолигомер. Теоретический анализ показывает [11, 12], что в процессе соолигомеризации в реакторе должны установиться постоянные парциальные давления каждого из сомономеров. Полученные данные по соолигомеризации этилена с пропиленом на системе $TiCl_4 - AlC_2H_5Cl_2$ в среде толуола подтверждают этот вывод. Действительно, из рис. 2 видно, что в реакторе, в который непрерывно по мере расходования сомономеров подается смесь этилена с пропиленом заданного состава, через некоторый промежуток времени, определяемый составом исходной смеси, достигается постоянное содержание пропилена (и этилена) в газовой фазе. В этом случае скорости вхождения сомономеров в сополимер будут

равны скоростям подачи их в реактор, а состав исходной газовой смеси будет численно равен составу образующегося соолигомера [11, 12]. Эти данные при наличии сведений о растворимости сомономеров в смесях толуола с олигомером в принципе позволяют рассчитать константы соолигомеризации. Концентрации сомономеров в условиях, когда состав газовой смеси в процессе реакции в реакторе остается неизменным, определяли экспериментально. Для этого были найдены значения констант Генри для

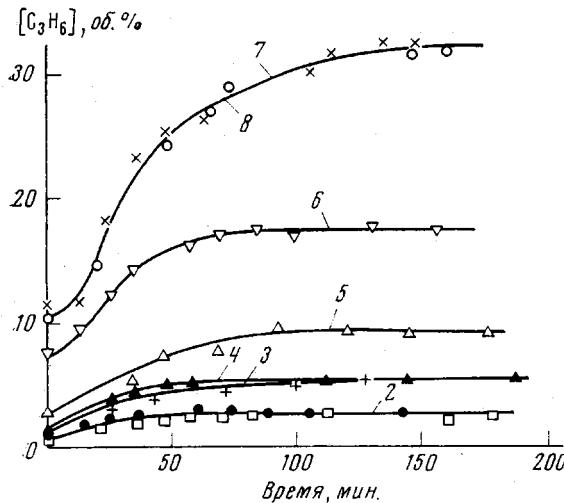


Рис. 2

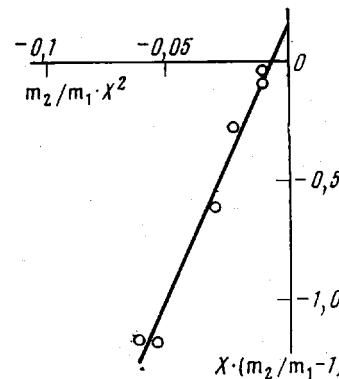


Рис. 3

Рис. 2. Изменение содержания пропилена в газовой фазе реактора в процессе соолигомеризации при содержании пропилена в исходной смеси сомономеров, равном 2,46 (1); 2,95 (2); 3,57 (3); 3,95 (4); 6,77 (5); 18,4 (6); 29,3 (7) и 29,4 об. % (8).

Рис. 3. Графическое решение уравнения состава сополимера по методу Файнемана — Росса [15] для случая соолигомеризации этилена с пропиленом при 20°; $X = [M_1]/[M_2]$; m_1 , m_2 — содержание этилена и пропилена в соолигомере, мол. %

этилена и пропилена в смеси толуола (67 об. %) и олигомера (33 об. %). Оказалось, что при 20° константы Генри для этилена и пропилена равны 0,113 и 1,69 моль/л·атм соответственно. В тех же условиях константа Генри этилена и толуола равна 0,133 моль/л·атм; это значение с точностью до 1% совпадает с данными [13].

При соолигомеризации этилена с пропиленом на системе $TiCl_4-AlC_2H_5Cl_2$ в среде толуола основные критерии применимости уравнения сополимеризации [14] выполняются. Действительно, изучение олигомеризации этилена и пропилена показало, что оба мономера реагируют по одному и тому же механизму, катализитическая система содержит только один тип активных центров, природа и свойства которых во времени не изменяются. Об этом, в частности, свидетельствует факт, что \bar{M}_n и \bar{M}_w/\bar{M}_n образующихся олигомеров в процессе олигомеризации не изменяются, а образующиеся олигомеры этилена (M_1) и пропилена (M_2) в обоих случаях содержат двойные связи на концах цепи. Из рис. 3 видно, что $r_1=22,4$, а $r_2=0,16$. В связи с тем, что актам роста цепи при олигомеризации, видимо, предшествует координация этилена на атоме титана в активном центре, полученные нами величины характеризуют эффективные константы соолигомеризации мономеров. Видно, что произведение констант соолигомеризации этилена и пропилена превышает единицу ($r_1 \cdot r_2=3,58$). Это свидетельствует о том, что образующиеся продукты, видимо, представляют собой блок-соолигомеры или смесь олигомеров этилена и пропилена. Такое строение продуктов соолигомеризации, по-видимому, обусловлено спецификой соолигомеризации. Образующиеся олигомерные цепочки на-

столько коротки, что в пределах одной молекулы число переходов от активного центра с этиленовым звеном на конце цепи к активному центру с пропиленовым звеном на конце цепи не равно числу обратных переходов. Это значит, что условие стационарности $k_{12} \cdot n_p' \cdot [M_2] = k_{21} \cdot n_p'' \cdot [M_1]$ для отдельной олигомерной цепочки не выполняется. (n_p' , n_p'' — концентрации центров роста с этиленовым и пропиленовым звеном на конце цепи). Следует подчеркнуть, однако, что в процессе олигомеризации образуется до 2000 олигомерных цепочек и условие стационарности для кинетической цепи выполняется. Некоторая неточность в определении констант соолигомеризации может быть связана с тем, что при расчете не учитывалось влияние концевых групп на состав соолигомера. Однако эта ошибка не должна превышать 10%, так как замечено, что повышение концентрации пропиленена в зоне реакции практически не влияет на молекулярный вес образующихся продуктов и, следовательно, нет оснований считать, что происходит изменение механизма ограничения цепи. Учитывая изложенное, можно сделать вывод, что в процессе соолигомеризации этилена с пропиленом на системе $TiCl_4 - C_2H_5AlCl_2$ реакционная способность этилена значительно превышает реакционную способность пропиленена, что не соответствует направлению изменения реакционной способности этих мономеров в процессе катионной соолигомеризации. Реакционная способность бутилена, являющегося наиболее низкомолекулярным олигомером этилена (димер), а также следующих членов гомологического ряда (олефинов с четным числом углеродных атомов), видимо, значительно ниже, чем реакционная способность пропиленена. Это предположение находится в соответствии с тем, что осуществление олигомеризации при повышенных концентрациях этилена (до 7 моль/л) позволяет осуществлять селективный синтез линейных α -олефинов.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
19 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bestian, E. Prinz, Пат. США 2907805, 1959.
2. H. Bestian, K. Clauss, H. Jensen, E. Prinz, Angew. Chem., 74, 955, 1962.
3. H. Bestian, K. Clauss, Angew. Chem., 75, 1068, 1963.
4. K. Kühlein, K. Clauss, Makromolek. Chem., 155, 145, 1972.
5. O. T. Onsager, H. Wang, U. Blindheim, Helv. chim. acta, 52, 187, 196, 215, 224, 230, 1969.
6. H. Hocker, K. Sacki, Makromolek. Chem., 148, 107, 1971.
7. H. T. White, A. W. Langer Jr., Пат. США 3168588, 1969; Пат. США 3474157, 1969; Пат. США 3441630, 1969.
8. A. W. Langer, Jr., J. Macromol. Sci., A4, 775, 1970.
9. G. Henrici-Olive, S. Olive, Angew. Chem., 82, 255, 1970; 83, 121, 1971; Angew. Chemie, Intern. Ed., 9, 243, 1970.
10. П. Е. Матковский, В. Н. Белова, Х.-М. А. Брикенштейн, Ф. С. Дьячковский, З. А. Денисова, Ю. В. Киссин, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
11. А. М. Маркевич, Высокомолек. соед., A9, 502, 1967.
12. А. Н. Фирсов, И. Н. Мешкова, Н. Д. Кострова, Н. М. Чирков, Высокомолек. соед., 8, 1860, 1966.
13. Б. И. Конобеев, В. В. Ляпин, Химич. пром-сть, 1967, № 2, 34.
14. Ф. Р. Майо, Химия и технол. полимеров, 1967, № 5, 3.
15. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.