

**СВОЙСТВА ПОЛИ- $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА, СИНТЕЗИРОВАННОГО  
НА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

***В. П. Мардыкин, К. Б. Мартинович, А. И. Воложин,  
Н. М. Денисюк***

Известно, что при полимеризации  $\alpha$ -метилстирола на разных катализитических системах получают полимеры с резко различающимися свойствами (температура размягчения, температура стеклования, плотность и др.). Многие авторы объясняют это различной микроструктурой поли- $\alpha$ -метилстирола [1, 2]. Однако в отличие от хорошо изученных стереорегулярных полимеров (полистирол, ПММА) для поли- $\alpha$ -метилстирола не установлено четкой связи между свойствами и структурой полимера [3].

Ранее нами было обнаружено большое различие свойств растворимой и нерастворимой в МЭК фракций поли- $\alpha$ -метилстирола, полученного на катализаторах Циглера, что, как можно предполагать, вызвано разной стереорегулярностью этих фракций [4]. Для выявления различий в структуре растворимой в МЭК и нерастворимой фракций нами определена  $\theta$ -температура этих фракций. Метод нахождения  $\theta$ -температуры как метод исследования разбавленных растворов полимеров имеет то преимущество, что получаемые результаты не зависят от предыстории образца, в частности от степени кристалличности, т. е. дает возможность изучать истинную конформацию цепи, не осложненную межмолекулярным взаимодействием.

**$\theta$ -Температура растворимого и нерастворимого в МЭК поли- $\alpha$ -метилстирола**

$M \cdot 10^{-3}$	Нерастворимый полимер		Растворимый полимер	
	$\theta$ -температура, °C		$M \cdot 10^{-3}$	$\theta$ -температура, °C (метод А)
	метод А	метод В		
161	45	46	54	32
127	45	46	44	31
87	46		36	30
63	45		26	32

**Результаты и их обсуждение**

Образцы поли- $\alpha$ -метилстирола, полученные полимеризацией мономера в присутствии катализитической системы: четыреххлористый титан – анизол (фенетол) – триэтилалюминий ( $Al : Ti = 1, 2$ ) в среде толуола при  $-78^\circ$ , экстрагировали кипящим МЭК в течение 3 час. Полученные растворимую и нерастворимую части подвергали фракционированию методом дробного осаждения из раствора в толуоле смесью  $n$ -гексан – метanol. Для выделенных фракций определяли молекулярный вес и  $\theta$ -температуру.

Среднегидродинамические молекулярные веса  $M_{\eta}$  фракций, выделенных из нерастворимого в МЭК полимера, рассчитывали по уравнению Мандельберна – Флори [5] по измеренным значениям констант седиментации  $S_0$  и  $[\eta]$ . Опыты по скоростной седиментации проводили на ультрацентрифуге «3170» МОМ с оптической системой Фильпotta – Свенсона (50 000 об./мин.,  $25^\circ$ ; растворитель – толуол). Эти данные были использованы для определения констант в уравнении Куна – Марка – Хаувинка, связывающих  $[\eta]$  и  $S_0$  с молекулярным весом. Эти уравнения имеют вид:  $[\eta] = 1,28 \cdot 10^{-4} M^{0,70} \text{ д.л./2; } S_0 = 6,2 \cdot 10^{-3} M^{0,56} \text{ ед.сведберга.}$

Молекулярный вес фракций, выделенных из растворимого полимера, определяли вискозиметрическим методом [3].

$\theta$ -Температуру находили методом, предложенным в работе [6] (метод А) и из зависимости  $[\eta]$  в  $\theta$ -растворителе от молекулярного веса при различных температурах [7] (метод Б). При определении  $\theta$ -температуры по методу А для каждой из полученных фракций измеряли показатель преломления 1%-ного раствора полимера в циклогексане в интервале температур 25–50°.  $\theta$ -Температуру находили из зависимости показатель преломления – температура. В случае метода Б измеряли вязкость в циклогексане нескольких фракций поли- $\alpha$ -метилстирола при температурах выше и ниже предполагаемого значения  $\theta$ -температуры. Для каждого значения температуры из зависимости  $lg [\eta] - lg M$  находили тангенс угла наклона прямой, соответствующий  $\alpha$  в уравнении  $[\eta] = KM^\alpha$ .  $\theta$ -Температуру определяли графической экстраполяцией зависимости значения  $\alpha$  от температуры (таблица).

При изучении свойств растворимого и нерастворимого в МЭК поли- $\alpha$ -метилстирола были получены следующие результаты

Полимер	растворимый	неравстворимый
$M \cdot 10^{-3}$	20—50	70—250
$d, g/cm^3$	1,073—1,085	1,088—1,118
$T$ размягч., °C	175—205	215—250

Так как эти фракции сильно различаются по величинам молекулярных весов, т. е. формально четко проявляется связь растворимость (неравстворимость) — молекулярный вес, то было не ясно, чем обусловлено различие свойств,— молекулярным весом или структурой. Данные, имеющиеся в литературе по этому вопросу, довольно противоречивы [3, 8].

Так как из полученных в работе результатов следует, что  $\theta$ -температура не зависит от молекулярного веса полимера, то различия в значениях  $\theta$ -температуры растворимой и нерастворимой фракций, видимо, обусловлены их различной стереорегулярностью. Величина  $\theta$ -температуры изотактического поли- $\alpha$ -метилстирола, определенная расчетным путем из значений  $\theta$ -температуры образцов полимера различной микроструктуры (которую определяли методом ЯМР-спектроскопии), должна находиться в пределах 45—50° [9]. Принимая это во внимание, можно предположить, что нерастворимая в МЭК фракция имеет изотактическую структуру, а растворимая — атактическую; соответствующие значения  $\theta$ -температуры равны 45 и 31°.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина  
Институт физико-органической химии  
АН БССР

Поступила в редакцию  
8 VI 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Саканаси, Ю. Танака, J. Soc. Mater. Sci., 16, 528, 1967; РЖХим, 1968, 508.
2. J. Cowie, P. T. Torgowski, J. Macromolec. Sci., B3, 81, 1969.
3. Y. Sakurada, K. Imai, M. Masumoto, J. Polymer Sci., A1, 2407, 1963.
4. В. П. Мардыкин, К. Б. Мартынович, Вестник БГУ, серия II, 1973, № 1, 23.
5. L. Mandelkern, R. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
6. П. Адамски, Высокомолек. соед., A12, 2770, 1970.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 284.
8. Y. Sakurada, K. Imai, M. Masumoto, Kobunshi Kagaku, Chem. High Polymer, 20, 429, 1963; РЖХим, 1964, 16C102.
9. J. Cowie, S. Buywater, J. Polymer Sci., 6, A-2, 499, 1968.

УДК 541.64:547(25+51)

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛООКТАДИЕНА-1,5 С ЦИКЛООКТЕНОМ И ЦИКЛОДОДЕЦЕНОМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ДИСПРОПОРЦИОНИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ $Al(iso-C_4H_9)_2Cl - WCl_6$

*Л. М. Варданян, Ю. В. Коршак, М. А. Маркевич,  
Н. А. Нечитайло, М. И. Тетерина, Б. А. Долгоплоск*

В последние годы было показано, что ненапряженные циклоолефины под влиянием каталитических систем на основе соединений Mo, W и некоторых других переходных металлов полимеризуются с образованием высокомолекулярных полимеров с ненасыщенностью, близкой к теоретической [1—3]. Полимеризация циклоолефинов протекает с участием двойных связей аналогично реакциям перераспределения двойных связей в