

уточнить изменения структуры материала, механизм деформирования и термофлуктуационного разрушения твердых полимеров.

Авторы благодарят Р. А. Турусова и В. И. Иржака за полезное обсуждение работы.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. И. Гуревич, Ж. техн. физики, 17, 1491, 1974.
2. Ю. С. Лазуркин, Докторская диссертация, Институт физических проблем им. С. И. Вавилова АН СССР, 1954.
3. А. Л. Рабинович, Введение в механику армированных полимеров, «Наука», 1970, стр. 481.
4. Р. А. Турусов, Кандидатская диссертация. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1970.
5. А. Д. Бернацкий, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1971.
6. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973, 132.
7. А. А. Аскадский, Физикохимия полиарилатов, «Химия», 1968, стр. 214.
8. С. Б. Ратнер, М. Д. Френкель, Ю. И. Брохман, Пласт. массы, 1967, № 8, 68.
9. В. И. Карцовник, В. П. Волков, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., Б19, 280, 1977.
10. В. И. Карцовник, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., А21, 2354, 1979.

УДК 541.64 : 547 (538.141 + 256.2)

### АЛКИЛАЛЮМИНИЙМАГНИЕВЫЕ КОМПЛЕКСЫ — КОМПОНЕНТЫ КООРДИНАЦИОННОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Мардыкин В. П., Антипова А. М., Гапоник Л. В.

Одним из эффективных методов повышения активности комплексных металлоорганических катализаторов полимеризации олефинов (этилен, пропилен) является их модификация магнийорганическими соединениями. Последние применяют для восстановления  $TiCl_4$ , используя в качестве сокатализаторов алюминийалкилы, или вводят магниевую компоненту последней [1—3]. Во всех случаях применяют отдельно синтезированные алюминийорганические и магнийорганические соединения, что осложняет процесс проведения полимеризации. В связи с тем что известен доступный одностадийный способ синтеза высших алкилалюминиймагниевых соединений [4], обладающих высокой восстановительной активностью по отношению к  $TiCl_4$  [5], представляло интерес исследовать поведение этих соединений в процессах стереоспецифической полимеризации стирола, поскольку системы типа  $TiCl_4-AlR_3$  малоэффективны в этом процессе.

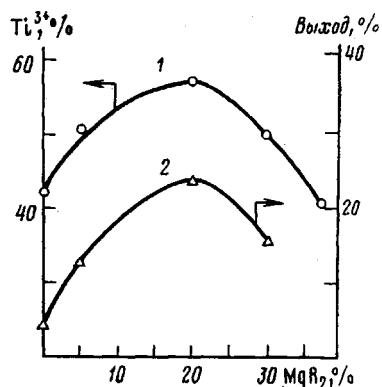
Катализатор полимеризации стирола получали восстановлением четырехвалентного титана с помощью растворимых в углеводородах комплексов состава  $AlR_3 - \frac{1}{n} MgR_2$

( $R$  —  $n$ -алкильные радикалы  $C_6H_{13}$ ,  $C_7H_{15}$ ,  $C_8H_{17}$  и  $C_9H_{19}$ ;  $n=3-20$ ). Методика проведения полимеризации стирола и характеристика исходных веществ описаны в работе [6]. Порядок введения компонентов в опытах по полимеризации следующий: растворитель —  $TiCl_4$  — металлоорганическое соединение (МОС) — мономер. Изотактический полистирол (ИПС) отделяли от атактической части экстракцией последней метилэтилкетоном и контролировали ИК-спектроскопией.

Результаты полимеризации представлены в таблице. В опытах с использованием только алюминийорганических соединений при переходе от  $Al(C_2H_5)_3$  к  $Al(C_6H_{13})_3$  наблюдали значительное понижение степени кри-

сталичности полистирола (таблица, опыты 1, 2), что согласуется с известными положениями о влиянии длины алкильного радикала на стереоспецифичность комплексного металлоорганического катализатора. Применение алкилалюминиймагниевой компоненты приводит к увеличению выхода и особенно стереоспецифичности системы (таблица, опыты 3–8).

Исследование влияния содержания  $MgR_2$  в металлоорганической компоненте на восстанавливающую способность по отношению к  $TiCl_4$  и ак-



Влияние содержания  $MgR_2$  ( $R = C_6H_{13}$ ) в металлоорганической компоненте на степень восстановления  $TiCl_4$  (1) и выход изотактического полистирола (2)

тивность в стереоспецифической полимеризации стирола показало, что для гексильных производных оба параметра изменяются симбатно (рисунок) и имеют экстремальный характер с максимумом при соотношении  $Al:Mg = 4:6$ , что соответствует содержанию магнийорганического соединения 15–25 мол. %. В этой области наблюдается увеличение степени кристалличности почти втрое при одновременном увеличении выхода в 2

#### Полимеризация стирола на системе $TiCl_4$ – металлоорганическое соединение \*

Опыт, №	Металлоорганическое соединение	Выход полимера, %	Степень кристалличности, %	$Ti^{3+}$ , %
1	$Al(C_2H_5)_3$	13	52	46,0
2	$Al(C_6H_{13})_3$	14	32	42,2
3	$Al(C_6H_{13})_3 \cdot 1/20 Mg(C_6H_{13})_2$	14	91	50,4
4	$Al(C_6H_{13})_3 \cdot 1/3 Mg(C_6H_{13})_2$	28	86	56,5
5	$Al(C_3H_{13})_3 \cdot 1/3 Mg(C_6H_{13})_2$	18	88	49,9
6	$Al(C_7H_{15})_3 \cdot 1/17 Mg(C_7H_{15})_2$	21	77	49,5
7	$Al(C_6H_{17})_3 \cdot 1/6 Mg(C_6H_{17})_2$	31	80	58,5
8	$Al(C_9H_{19})_3 \cdot 1/13 Mg(C_9H_{19})_2$	27	73	45,5

\*  $[TiCl_4] = 0,02$  моль/л; [стирол] = 1,7 моль/л; мольное отношение МС :  $TiCl_4 = 3:1$ ; растворитель — *н*-гептан; продолжительность реакции 4 час; 70°.

раза, т. е. стереоспецифичность модифицированной катализитической системы повышается в ~6 раз, тем самым устраняется главный недостаток катализитических систем на основе высших алкилалюминийалкилов при полимеризации стирола.

ИИС, полученный на системах с алкилалюминиймагниевыми комплексами, особенно при оптимальном количестве  $MgR_2$ , содержал до 5 вес. % высокомолекулярной фракции, нерастворимой в толуоле даже при длительном кипячении (4–6 час). ММ растворимого в толуоле изотактического полимера была несколько выше по сравнению с безмагниевой систе-

мой ( $2,2 \cdot 10^6$  и  $1,7 \cdot 10^6$  соответственно) и практически не зависела от соотношения Mg : Al.

Характер влияния MgR<sub>2</sub> на процесс восстановления TiCl<sub>4</sub> (рисунок, кривая 1) свидетельствует о его участии в комплексообразовании между компонентами каталитической системы. Дальнейшие превращения комплекса, определяющие его активность в полимеризационных процессах, зависят в первую очередь от его состава (рисунок, кривая 2). Исходя из представлений о механизме полимеризации на комплексных металлоорганических катализаторах, можно допустить, что повышение стереоспецифической активности систем, содержащих магнийдиалкилы, обусловлено большей стабильностью стереоспецифических растущих центров (увеличение времени жизни). Не исключено также влияние дихлорида магния, который, внедряясь в кристаллическую решетку TiCl<sub>3</sub>, способствует дополнительному образованию стереоспецифических центров в объеме катализического осадка [7].

Таким образом, исследованные алкилалюминиймагниевые соединения состава  $AlR_3 \cdot \frac{1}{n} MgR_2$  являются более эффективными компонентами

координационного катализатора полимеризации стирола по сравнению с алюминийдиалкилами. Активность этих соединений в процессах восстановления TiCl<sub>4</sub> и полимеризации стирола является функцией состава, которая имеет экстремальный характер с максимумом при  $n = 4-6$ .

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
13 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haward, A. N. Roper, K. L. Fletcher, Polymer, 14, 365, 1973.
2. Ph. Radenkov, T. Petrova, L. Petkov, D. Jalyazkova, Europ. Polymer J., 11, 313, 1975.
3. Б. В. Ерофеев, Е. И. Воронова, А. Я. Валенко, Вестник АН БССР, сер. химич. наук, 1977, № 5, 13.
4. Л. В. Гапоник, В. П. Мардыкин, П. Н. Гапоник, Авт. свид. 691455, 1978; Бюлл. изобретений, 1979, № 38.
5. В. П. Мардыкин, А. М. Антилова, Л. В. Гапоник, Г. В. Лыстратова, Вестник БГУ, 1978, серия II, № 2, 14.
6. В. П. Мардыкин, А. М. Антилова, Высокомолек. соед., A11, 1600, 1969.
7. V. Buls, T. Higgins, J. Polymer Sci., 8, A-1, 1025, 1970.

УДК 541.64:539.2

#### ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ОТОЖЖЕННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА

*Сидорович А. В., Надежин Ю. С., Пельцбаузэр З.*

Одним из актуальных вопросов, относящихся к структуре высокомолекулярных веществ, является вопрос о надмолекулярном строении аморфных полимеров. В ряде работ сообщается о существовании упорядоченных участков в полимерной матрице как ниже, так и выше температуры стеклования  $T_c$  [1].

В работе [2] сообщалось о возникновении регулярного доменного строения в полимерных стеклах (ПВА, атактическом ПС и ПММА) при температурах на  $10-20^\circ$  ниже  $T_c$ . На основании данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей была предложена модель структуры аморфного полимера, предполагающая регулярное чередование протяжен-