

4. Staudingir H. Schwalbach Ann., 1931, 488, v. 8,

5. Бейлерян Н. М., Мелконян Р. Г., Чалтыканян О. А. Уч. записки Ереванск. ун-та, 1970, № 2, с. 26.

Ереванский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
22.XII.1981

УДК 541(64+183)

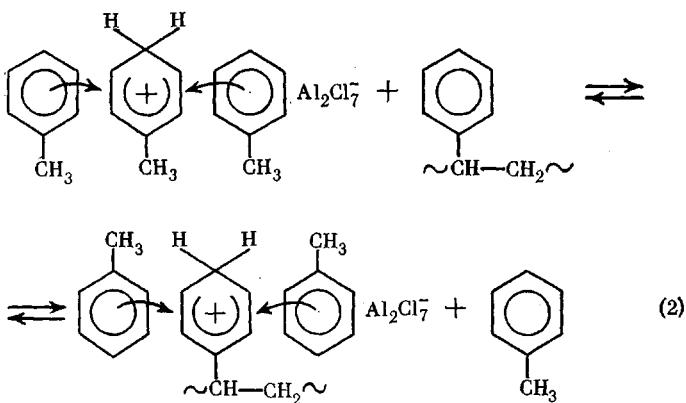
## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГУСТАВСОНА

Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Минскер К. С.

Известно [1], что аренониевые ионы в составе комплексов Густавсона общей формулы  $a \text{Ar}^{\cdot} \text{HX} \cdot \text{MeX}_n$  ( $\text{Ar}$  — ароматический углеводород,  $\text{HX}$  и  $\text{MeX}_n$  — кислоты Бренстеда и Льюиса соответственно,  $a=3-6$ ) вступают в обменное взаимодействие с ароматическими углеводородами, находящимися в сольватной оболочке, по схеме



Нами обнаружено, что при реакции комплекса состава  $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{AlCl}_3$  с полимерами, содержащими ароматические фрагменты (ПС, сополимер стирола с дивинилбензолом), имеет место аналогичное взаимодействие с образованием полимерных комплексов Густавсона по схеме

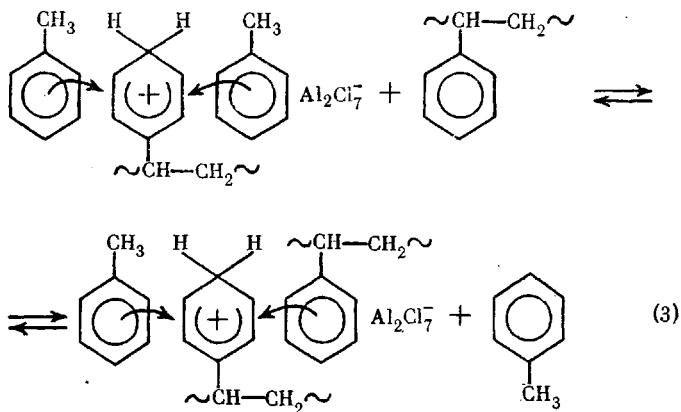


ПС ( $M_w=300\,000$ ) переосаждали спиртом из бензольного раствора; сополимер стирола с дивинилбензолом (8%) промывали ацетоном и подвергали лиофильной сушки. Комплексы синтезировали согласно методике работы [2]. Поликомплексы получали при взаимодействии комплексов с раствором ПС в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или с предварительно выдержаным в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  сополимером стирола с дивинилбензолом при 298 К. Продукт взаимодействия отделяли от раствора и многократно промывали  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Полимеризацию  $\text{C}_4$ -олефинов в присутствии поликомплексов проводили в барботажном режиме (скорость подачи мономера  $2 \cdot 10^{-3}$  л/с) в течение 0,5 ч. После декантации из реакционной массы отгоняли растворитель и определяли значения ММ продуктов (эбулиоскопически) и ненасыщенность (методом озонометрии). Селективность процесса полимеризации изобутилена из фракций  $\text{C}_4$  и константы «отравления» катализатора электронодонорами (эфирами, аминами, сульфидами) определяли согласно работам [3] и [4] соответственно.

Образование поликомплексов, происходящее в результате обратимого перехода мобильной комплексной кислоты  $\text{H}^{\cdot} \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  от толуола (микроносителя) на полимерную матрицу, подтверждается данными УФ-спектро-

скопии (поглощение при 360 и 410 нм) и структурными изменениями системы. При постепенном добавлении 20% раствора комплекса в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  к растворам ПС при определенных (критических) отношениях реагентов раствор превращается в однородную переслаивающуюся студнеобразную массу темно-красного цвета (табл. 1). Растворимость полученного студня в полярных растворителях и распад на исходные компоненты при повышении температуры выше 298 К с сохранением первоначальных физико-химических характеристик ПС свидетельствуют об обратимом характере процесса структурирования. Структурирование раствора ПС при реакции с комплексом, вероятно, связано с межмолекулярным сольватационным взаимодействием образованного по схеме (2) макроаренониевого иона с ароматическим фрагментом другой макромолекулы ПС по схеме



Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ПС в растворе облегчает процесс структурирования, при этом рост значений критических мольных отношений звеньев ПС к Al связан с усилением кооперативных взаимодействий полимерных цепей, участвующих в фор-

Таблица 1

Структурирование растворов ПС в присутствии комплексов при 298 К

Концентрация ПС в $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , вес. %	Значения «критических» соотношений компонентов, моль/моль		
	Al : ПС	звено ПС : Al	ароматический фрагмент : Al
0,5	20 000	0,1	5
1,0	500	1,5	12
5,0	100	6,0	30
10,0	20	50,0	187

мировании сольватной оболочки. Поликомплекс толуола обеспечивает легкий транспорт протона по системе ароматических ядер и большое время жизни (несколько недель) структурированных растворов.

В противоположность этому снижение температуры до 195 К подавляет процесс структурирования вследствие увеличения внутренней стабильности аренониевых ионов в этих условиях [1] и уменьшения роли сольватационных взаимодействий с участием ПС.

При контакте раствора комплекса ( $1,6 \cdot 10^{-3}$  моль) с спирты сополимером стирола с дивинилбензолом (1 г) наблюдается хемосорбция  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{HCl}$  полимерной матрицей с образованием поликомплекса, не содержащего в своем составе толуола. Соотношение звено ПС : Al = 4 свидетельствует

об уменьшении кооперативного взаимодействия в поликомплексе за счет ограничения подвижности цепей макроносителя.

Обратимость процесса образования поликомплекса проявляется в постепенном переходе связанныго  $\text{AlCl}_3$  в раствор при экспозиции твердой кислоты в среде сильноосновного гемимеллитола (до 17% за 1 ч при 298 К) и дегидрохлорировании поликомплекса при температурах более 303 К. С другой стороны, постоянство содержания Al и Cl в поликомплексе в процессе длительного выдерживания твердой кислоты в толуоле, а также при инициировании полимеризации изобутилена свидетельствует об относительной устойчивости поликомплекса. В табл. 2 приведены данные, характеризующие активность поликомплекса на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом в процессе полимеризации.

Таблица 2

Данные по активности комплексов и поликомплексов в процессе полимеризации изобутилена при 298 К

Опыт, №	Катализатор (1 г)	Растворитель (20 мл)	Выход ПИБ **, г/г катализатора	Свойства ПИБ	
				<i>M</i>	C=C, моль/моль
1	Комплекс	Толуол	5,1	300	0,3
2	Поликомплекс	Толуол	4,2	400	0,1
3	Поликомплекс *	Толуол	0,3	400	0,3
4	Поликомплекс	Хлористый метилен	5,7	700	1,0
5	Поликомплекс	Циклогексан	0,1	—	—

\* Для синтеза поликомплекса использован сополимер стирола с дивинилбензолом, не подвергнутый выдерживанию в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

\*\* Полизобутилен.

Из табл. 2 видно, что по активности поликомплексы близки к их низкомолекулярным аналогам — комплексам Густавсона, при этом в ароматическом растворителе образуются продукты с низкой ненасыщенностью. Выход полизобутилена возрастает при переходе от толуола и циклогексана к хлористому метилену. Особенность поведения поликомплекса состоит в зависимости его активности от условий формирования (табл. 2, опыты 2 и 3). Приготовление поликомплекса на основе предварительно выдержанного в течение суток в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  соцополимера стирола с дивинилбензолом значительно увеличивает его каталитическую активность. При понижении температуры с 298 до 248 К наблюдается характерное для гетерогенных катализаторов уменьшение активности поликомплекса. При этом избирательность процесса полимеризации изобутилена (конверсия 60–90%) из смеси с  $\alpha$ - и  $\beta$ -бутиленами низка (0,3–0,5), что свидетельствует о высокой кислотной силе поликомплекса. Однако в отличие от растворимых кислотных катализаторов для поликомплекса характерны более низкие значения констант «отравления» электронодонорами (10–30 против 2·10<sup>4</sup>) [4].

Таким образом, при реакции комплексов с полимерами и сополимерами стирола происходит обратимый переход комплексной кислоты с макроносителем (толуола) на макроноситель (полимерную матрицу) с образованием поликомплексов — иммобилизованных катионных катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Современные проблемы химии карбониевых ионов / Под ред. Коптюга В. А. Новосибирск: Наука, 1975, с. 126.
- Сангалов Ю. А., Ясман Ю. Б., Валеев Ф. А., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 6, с. 1339.

3. Санголов Ю. А., Ясман Ю. Б., Нелькенбаум Э. М., Бадретдинова В. Я., Минскер К. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1588.  
 4. Санголов Ю. А., Нелькенбаум Ю. Я., Ишмуратова Н. М., Минскер К. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 875.

Институт химии БФАН СССР

Поступила в редакцию  
3.II.1982

УДК 541.64 : 539.3

## РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ГОМОГЕННОМ РАЗРУШЕНИИ В МОДЕЛИ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА

*Зайцев М. Г., Разумовская И. В., Трегубенкова О. Н.*

Одним из механизмов релаксации напряжений в полимерах является термофлуктуационный разрыв химических связей в напряженных макромолекулах [1, 2]. В случае ориентированных аморфно-кристаллических полимеров этот механизм должен, по-видимому, вносить основной вклад в процесс релаксации напряжений. Поскольку, как установлено в работах [2, 3], ползучесть ориентированных полимеров также обусловлена в основном разрывами напряженных проходных цепей в аморфной прослойке, представляет интерес сравнить макроскопические термоактивационные характеристики этих процессов. В работах [4, 5] была рассмотрена модель гомогенного разрушения полимера типа элемента разрушения Регеля в режиме ползучести (т. е. при постоянном напряжении  $\sigma$ ) и на основе решения кинетического уравнения для функции распределения несущих цепей по длинам получены термоактивационные параметры макроразрушения полимера  $U_0$ ,  $\tau_0$  и  $\gamma$ , входящие в формулу Журкова для долговечности  $\tau$  и определяющие также температурно-силовую зависимость скорости установившейся ползучести  $\dot{\epsilon}$ . В настоящей работе рассматривается та же модель в режиме релаксации напряжений (т. е. при постоянной деформации).

Кинетическое уравнение для функции распределения несущих цепей по длинам имеет вид

$$\frac{d\rho(l, t)}{dt} = -\frac{l\rho(l, t)}{\theta(l, a)},$$

где  $a$  — длина растянутого элемента Регеля (в нерастянутом состоянии  $a=1$ );  $\theta=\theta_0 \exp \frac{u(f)}{kT}$  — среднее время ожидания разрыва цепи, нагруженной силой  $f$ , зависящей от ее деформации  $x=\frac{a-l}{l}$ ;  $\theta_0=10^{-14}$  с.

Как и в работе [5], для силовой зависимости энергии активации разрыва цепи  $u(f)$  и для зависимости силы ее натяжения от деформации  $f(x)$  примем

$$f(x)=4F_0[e^{-bx}-e^{-2bx}]$$

$$u(f)=D \left[ \sqrt{1-f/F_0} - \frac{f}{2F_0} \ln \frac{1+\sqrt{1-f/F_0}}{1-\sqrt{1-f/F_0}} \right],$$