

температуре выше T_c . Более того, небольшой рост интенсивности свечения димеров указывает на упорядочение структуры ПС при этой температуре.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что фенильные ядра в ПС расположены упорядоченно и уже в исходном состоянии взаимодействуют между собой, образуя большое число ассоциатов, различающихся по энергии взаимодействия электронных облаков. Частным случаем такой ассоциации являются эксимеры, которые образуются тогда, когда расстояние между плоскостями фенильных ядер составляет не более 4 Å. С уменьшением этого расстояния и с ростом эффективности обобществления электронных облаков образуются более прочные, устойчивые к внешним воздействиям ассоциаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978, с. 30, 195, 397.
2. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 15.
3. Гуль В. Е., Кулигинев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1979, с. 133.
4. Шляпинтох В. Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 56.
5. Сперанская Т. А., Тарутина Л. И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976, с. 46, 128.
6. Вайсбергер А., Проккауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
7. Пивоваров А. П., Луковников А. Ф. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 3, с. 220.
8. Бартлон Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978, с. 135, 325.
9. Погапов В. М. Стереохимия. М.: Химия, 1976, с. 493, 514.
10. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973, с. 180, 883.
11. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979, с. 335.
12. Van Tamelen E. E. Accounts Chem. Res., 1972, v. 5, № 5, p. 186.
13. Frank C. W., Harrach L. A. J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 3, p. 1526.

Научно-исследовательский институт
химиков для полимерных материалов

Поступила в редакцию
28.V.1982

Башкирский государственный университет
им. 40-летия Октября

УДК 541.64 : 539.26

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — НЕПОЛЯРНЫЙ ПЛАСТИФИКАТОР

Суровцев А. Е., Лебедев В. П., Теплов Б. Ф.,
Шлыкова М. Н.

Вопрос о структуре пластифицированного ПВХ до сих пор носит спорный характер [1], что не позволяет целенаправленно подходить к модификации полимера для получения материалов с заданным комплексом свойств. В связи с этим большой интерес представляет изучение систем ПВХ — углеводородный пластификатор, специфика поведения которых (высокая степень совместимости, высокая прочность и эластичность, стабильность состава), возможно, дает дополнительную информацию о природе взаимодействия пластификатора с полимером и образующихся при этом надмолекулярных структурах, определяющих свойства материала.

Нами методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами изучена структура образцов ПВХ, пластифицированного толилнафтилметаном (ТНМ), хорошо совмещающимся с ПВХ (до 39,4 вес. %). Ранее [2–4] косвенными методами было показано, что при введении ТНМ в ПВХ происходят структурные преобразования при определенном (5, 17 и 39,4 вес. %) содержании пластификатора.

Для получения пластифицированных образцов использовали суспензионный ПВХ марки С-70 и пластификаторы (содержание основного вещества 99,5 вес. %) – ТНМ и хлорбензилнафталин (ХБН). В отличие от ТНМ в ХБН метильная группа заменена на хлор. Композиции с содержанием ТНМ от 0 до 39,4 вес. % и композиция с 50 вес. % ХБН тщательно перемешивали при 353 К в течение 6 ч и вальцевали при 403–413 К в течение 5–7 мин. Из вальцовых пленок при 433–453 К прессовали образцы толщиной 100 ± 10 мкм, которые подвергали отжигу при 413 К в течение 4 ч.

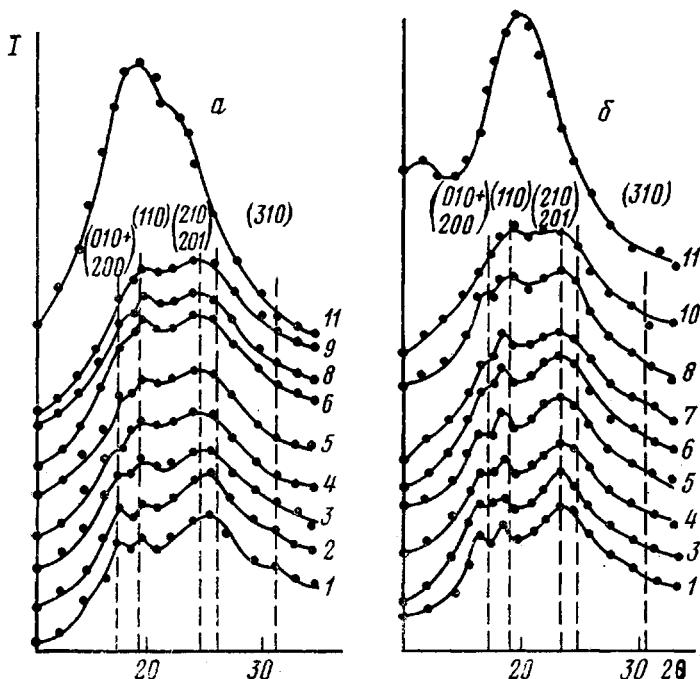


Рис. 1. Дифрактограммы пленок пластифицированного ПВХ с ТНМ (a) и с дибутилфталатом (b). Содержание пластификатора 0 (1); 4,8 (2); 9,1 (3); 17 (4); 23,4 (5); 28,5 (6); 33,3 (7); 37,5 (8); 39,4 (9); 44,4 (10) и 100 вес. % (11). Штриховыми линиями показано положение рефлексов кристаллической решетки ПВХ

Рентгенографические исследования под малыми и большими углами проводили на установках КРМ-1 (щелевая коллимация по Кратки) и УРС-50ИМ соответственно. Использовали $\text{Cu K}\alpha$ -излучение: фильтрованное Ni (в случае КРМ-1) и монохроматическое с графитовым монохроматором (в УРС-50ИМ). Текстуррентгенограммы ориентированных образцов снимали на плоскую кассету камеры РКВ-86А.

На рис. 1, а приведена серия большеугловых дифрактограмм пленок ПВХ – ТНМ с различным содержанием пластификатора и дифрактограмма самого ТНМ. Во избежание наложения дифрактограмм друг на друга начало отсчета ординаты для каждой следующей кривой смешено по вертикали. Здесь же (рис. 1, б) для сравнения приведена аналогичная серия дифрактограмм пленок ПВХ – дибутилфталат. Полученные результаты показывают, что характер изменения рентгенограммы при введении ТНМ

в ПВХ аналогичен изменению рентгенограммы для системы с эфирными пластификаторами: дибутилфталатом и диоктилфталатом [5]. Во всем интервале составов наблюдается наложение дифракционных картин собственно ПВХ и пластификатора в соответствии с их содержанием в композиции и соотношением массовых коэффициентов поглощения. Новые кристаллические рефлексы или какие-либо другие дифракционные эффекты, которые бы указывали на возникновение в пленках новой специфической структуры на молекулярном уровне, не появляются. Этот же вывод может быть проиллюстрирован текстуррентгенограммой пленки, содержащей 39,4 вес.% ТНМ (рис. 2), характер которой совпадает с дифракционной картиной аксиальной структуры пластифицированного ПВХ.

Интерес представляет изучение системы ПВХ — ТНМ в малых углах. На рис. 3 приведена серия малоугловых рентгенограмм пленок с различным содержанием ТНМ. Возникновение рассеяния в интервале углов 5—60° свидетельствует о том, что в материале возникают неоднородности в распределении плотности на масштабном уровне в десятки — сотни ангстрем. Как следует из данных рис. 3, интенсивность диффузного рассеяния увеличивается с ростом содержания пластификатора. Аналогичную картину наблюдали в работе [6] для эмульсионного ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом.

Рис. 2. Текстуррентгенограмма пленки ПВХ, содержащей 39,4 вес.% ТНМ ($\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучение)

кают неоднородности в распределении плотности на масштабном уровне в десятки — сотни ангстрем. Как следует из данных рис. 3, интенсивность диффузного рассеяния увеличивается с ростом содержания пластификатора. Аналогичную картину наблюдали в работе [6] для эмульсионного ПВХ, пластифицированного диоктилфталатом.

Обработка кривых рис. 3 по методике Гинье [7] обнаружила широкое распределение неоднородностей по размерам, наименьший радиус инерции которых составляет 25—35 Å и не зависит от содержания пластификатора.

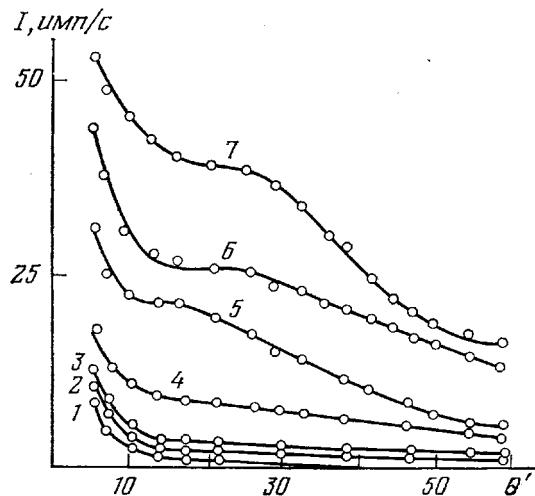


Рис. 3. Рентгеноовское малоугловое рассеяние пленками пластифицированного ПВХ при содержании ТНМ 0 (1); 4,8 (2); 9,1 (3); 17 (4); 28,5 (5); 37,5 (6) и 39,4 вес.% (7)

Известно, что при малоугловом исследовании пленок ПВХ, содержащих хорошо совместимые эфирные пластификаторы, на фоне диффузного рассеяния часто появляются более или менее выраженные максимумы ди-

скретного рассеяния [6, 8–10], причем степень выявляемости таких максимумов зависит от вида и условий переработки [8], от тепловой предыстории образцов [10], от количества введенного пластификатора [6] и ряда других причин. Для системы ПВХ — ТНМ, как видно из рис. 3, также имеет место большепериодная структура, четкость выявления которой зависит от предыстории приготовления образца. Характеристики пленок, полученные этим методом, приведены в таблице.

Возникновение диффузного малоуглового рассеяния при введении в ПВХ исследованных пластификаторов, характеризующихся заметно меньшей плотностью ρ , чем ПВХ ($\rho_{\text{ПВХ}}=1,4 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho_{\text{ТНМ}}=1,07 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, $\rho_{\text{ХБН}}=1,17 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$), означает, что на уровне размеров в десятки ангстрем имеет место их неоднородное распределение по объему образца. Дискретную компоненту малоуглового рентгеновского рассеяния следует понимать как проявление ближнего порядка в расположении возникших центров рассеяния, т. е. это среднее расстояние между областями разной плотности в пластифицированном ПВХ.

Таким образом, результаты рентгеноструктурного изучения системы ПВХ — углеводородный пластификатор показывают, что в этих системах обнаруживаются области неоднородности плотности, минимальное значение радиуса инерции которых составляет 25–35 Å, а расстояние между их центрами (большой период) — в среднем 190–230 Å.

**Параметры малоуглового рентгеновского рассеяния
пленок пластифицированного ПВХ, полученных различными способами**

Пластификатор (содержание, %)	Условия приготовления образца	Радиус инерции, Å	Большой период, Å
ТНМ (39,4)	Вальцевание (413 К)	29	—
	Вальцевание (413 К) + Прессование (453 К)	27	190
	Вальцевание (413 К) + Отжиг (413 К)	36	205
	Вальцевание (413 К)	29	—
	Вальцевание (413 К) + Прессование (453 К) + Отжиг (413 К)	33	230
ХБН (50)	Вальцевание (413 К) + Вальцевание (413 К) + Раскатывание (473 К)	33	215

Пластификатор существенным образом не воздействует на кристаллическую структуру, но сильно изменяет свойства аморфной части ПВХ. Проведенные исследования не выявили каких-либо структурных образований симбиозной структуры из молекул пластификатора ТНМ и звеньев цепей ПВХ, существование которых предполагалось в работах [2, 3]. По-видимому, специфика свойств системы ПВХ — ТНМ обусловлена своеобразным взаимодействием и распределением пластификатора на более высоких уровнях структурной организации полимера, что требует привлечения исследований на ориентированных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 491.
2. Кущ Н. Д., Мошинская Н. К., Буряк И. П., Коваленко Л. Г. Вопросы химии и хим. технол., 1978, № 52, с. 97.
3. Кущ Н. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Днепропетровск: Днепропетровский химико-технол. ин-т, 1978, 129 с.
4. Колесов С. Н., Суровцев А. Б., Мошинская Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 6, с. 421.
5. Лебедев В. П., Дерлюкова Л. Е., Разинская И. Н., Окладнов Н. А., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 2, с. 333.
6. Штаркман Б. П., Лебедев В. П., Яцынина Т. Л., Космынин К. П., Герасимов В. И., Генин Я. В., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 7, с. 1629.

7. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
8. Singleton C., Isner J., Gezovich D. M., Tsou P. K. C., Geil P. H., Collins E. A. Polymer Engng Sci., 1974, v. 14, № 5, p. 371.
9. Bonart R. Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1966, B. 213, № 1–2, S. 1.
10. Гинзбург Б. М., Туйчиев Ш., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 3, с. 609.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
7.VI.1982

Научно-исследовательский институт
химии и технологий полимеров им. В. А. Каргина

УДК 541.64 : 547.313.1

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ТИТАНМАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ТИТАНА В НИЗШИХ СТЕПЕНИЯХ ОКИСЛЕНИЯ

Сергеев С. А., Захаров В. А.

Известно, что двуххлористый титан инициирует полимеризацию этилена и пропилена в отсутствие металлоорганических сокатализаторов [1–4]. Существенным недостатком этого катализатора является сравнительно невысокая активность. Недавно было найдено, что катализаторы, обладающие высокой активностью в полимеризации олефинов в отсутствие алюминийорганического сокатализатора и содержащие в своем составе двуххлористый титан и двуххлористый магний, могут быть получены при восстановлении $TiCl_4$ несольватированными алкилмагнийгалогенидами [5]. Активность этих систем на один–два порядка превышает активность двуххлористого титана [2, 3]. В настоящей работе приведены результаты исследования состава и каталитических свойств систем, получаемых при восстановлении $TiCl_4$ несольватированными магнийорганическими соединениями и активных в полимеризации этилена без алюминийорганических сокатализаторов.

Несольватированный бутилмагнийхлорид получали взаимодействием порошка магния с хлористым бутилом в среде гексана по методике [6]. Это соединение практически нерастворимо в гексане и, согласно работе [7], является нестехиометрической смесью $MgCl_2 \cdot nMgBu_2$. Соотношение $MgCl_2 : MgBu_2$ зависит от условий синтеза и от соотношения $BuCl : Mg$. Растворы магнийалюминийалкильных комплексов получали взаимодействием суспензии $BuMgCl$ в гексане с триэтилалюминием по методике [8].

Для приготовления катализаторов раствор $TiCl_4$ в гексане вводили в суспензию или в раствор магнийорганического соединения при требуемой температуре. Полученный твердый продукт многократно промывали гексаном и сушили в вакууме.

Среднюю степень окисления титана определяли расчетом по балансу катионов (Ti , Mg , Al) и анионов (Cl , R , где R – углеводородная группа). Содержание титана определяли колориметрически, алюминий и магний – атомно-абсорбционной спектроскопией, хлор – потенциометрическим титрованием. Для определения органической части катализатор разлагали водой, а количество выделяющегося газа измеряли объемным методом. Состав газа определяли хроматографически.

Полимеризацию этилена проводили в автоклаве объемом 1 л в среде гексана при постоянном давлении этилена (3,5 атм), температуре 80° и концентрации катализатора 0,05–0,1 г/л. В ряде опытов полимеризацию осуществляли в присутствии $Al(C_2H_5)_3$ при концентрации 5 ммоль/л.

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, катализаторы, полученные при мольном соотношении $Mg-R : TiCl_4 \leq 2$, обладают высокой активностью только в присутствии в качестве сокатализатора триэтилалюминия. При увеличении соотношения $Mg-R : TiCl_4 \geq 5$ катализаторы