

центрации C_3 приводит к мгновенному повышению содержания растущих цепей с последним присоединившимся звеном этилена C_2 . Однако координация гексена-1, лимитирующая скорость реакций роста, стерически затруднена и соответствующая константа $k_{13,15} < k_{12,14}$.

Повышение содержания гексена-1 в зоне реакции >30 мол.% для двух конкурирующих реакций роста приводит к уменьшению вероятности роста цепей за счет присоединения звеньев этилена и брутто-скорость процесса понижается. Изменение состава сополимера сопровождается симметричным изменением средней длины блоков звеньев этилена. С ростом содержания звеньев гексена-1 возрастает роль передачи на водород с этих звеньев (константа скорости реакции ($k_8 > k_7$)) с образованием транс-виниленовых связей, что подтверждается исследованием структуры концевых групп методом ИК-спектроскопии. Таким образом, промотирующий эффект, по-видимому, объясняется повышением числа растущих цепей C_2 и C_3 на фоне незначительного понижения общей скорости роста цепей за счет более низкого значения констант роста (по гексену-1) $k_{13,15}$. Иными словами, обнаруженный при сополимеризации этилена с α -олефинами на ряде катализаторов типа ТМК промотирующий эффект обусловлен ростом скорости реакции инициирования, которая не лимитирована стерическими препятствиями при координации сомономеров. Следовательно, высокотемпературная сополимеризация позволяет в широких пределах варьировать плотность и физико-механические свойства СЭГ при сохранении высокой производительности процесса (таблица).

ЛИТЕРАТУРА

1. Новые процессы. Серия полимеризационные пластмассы. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1980.
2. Seymour Raymond B. Popul. Plast., 1981, v. 21, № 2, p. 35c.
3. Europ. Plast. News, 1984, v. 11, № 8, 38c.
4. Финогенова Л. Т., Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. Аз. хим. журн., 1976, № 5, 46 с.
5. Семенова А. С., Григорьев В. А., Стефанович Л. Г., Сигалова Г. С., Гольденберг А. Л., Захаров В. А., Никитин В. Е., Злотников Л. М., Павлюченко Л. Н. В кн.: Модификация структуры и свойств полимеризационных пластмасс/Под ред. Сироты А. Г. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1981, 51 с.
6. Bohm Z. Makromolek. Chem., 1981, B. 182, № 11, s. 3291.
7. Баулин А. А., Иванчев С. С., Родионов А. Г., Крейцер Т. В., Гольденберг А. Л. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1486.
8. Wesselowskaja E., Severova N., Kreyzter T., Goldenberg A., Poljakov A., Kosmatych K. Plaste und Kautschuk, 1982, № 6, S. 328.
9. Baker R. A., Baker H. J. Polymer, 1982, v. 23, № 11, p. 21.
10. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983, с. 122.
11. Давыдов А. Н., Коган С. И., Крейцер Т. В., Львовский В. Э., Тумина С. Д. В кн.: Полимеризационные процессы. Аппаратурное оформление и математическое моделирование. Л.: ОНПО «Пластполимер», 1976. 113 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
13.III.1985

УДК 541.64:539.3

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИЦИНКФОСФАТАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Завьялов В. В., Сироткин О. С., Кулешов В. П.

Несмотря на исключительно большое распространение в природе, неорганические полимеры с оксановыми связями (полиэлементоксаны) — наименее изученный класс ВМС [1, 2]. Это объясняется прежде всего особенностями их строения и свойств, что во многом затрудняет выявление

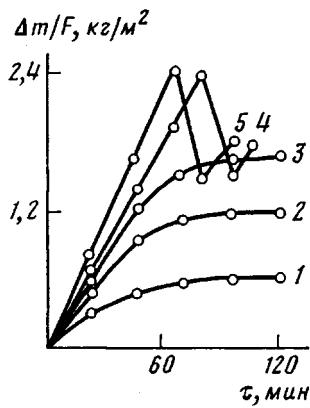


Рис. 1

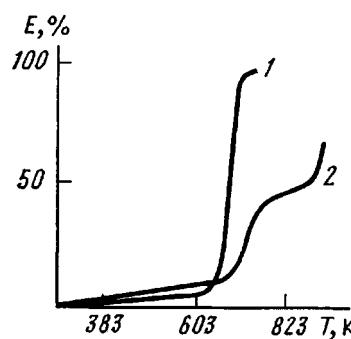


Рис. 3

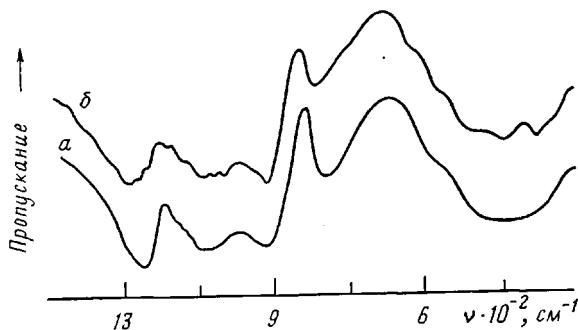


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые формирования стеклообразных полицинкфосфатов при 673 (1), 773 (2), 873 (3), 973 (4) и 1073 К (5)

Рис. 2. ИК-спектры полифосфата цинка ($R=1$) (а) и продукта, полученного газофазным методом (б)

Рис. 3. Термомеханические кривые полицинкфосфатов, синтезированных при 973 К в течение 84 мин: 1 – блок, 2 – пленка

ние в них типичных признаков, присущих полимерам, например высокоэластического состояния. В целом изучение высокомолекулярной природы неорганических соединений с позиций достижений химии органических полимеров достаточно эффективно и перспективно. Поэтому и сейчас актуально мнение авторов работы [2], отмечающих, что изучение свойств и нахождение путей синтеза неорганических полимеров с желаемыми свойствами являются неотложной задачей всей макромолекулярной химии. В настоящее время уже 75 элементов применены для синтеза различных полимеров [3].

Известно [4–7], что неорганические полимеры ввиду сильного межмолекулярного взаимодействия и жесткости цепей проявляют высокую эластичность только вблизи температуры размягчения, и интервал высокой эластичности сдвинут для них в область высоких температур. Для ее обнаружения необходимо применение несколько измененных методик снятия термомеханических кривых, которые могут быть получены при использовании различных видов деформации [4–7].

В настоящей работе для исследования стеклообразных полицинкфосфатов была применена пенетрационная методика с уменьшенной (в 5–10 раз) нагрузкой на испытуемый образец по сравнению с обычно применяемой при термомеханическом анализе органических полимеров. Дан-

ную методику применяли ранее при изучении стеклообразных поликальций- и полимагнийфосфатов, полученных газофазным и жидкокомпозитным методами [8–11].

Вычисленные модули эластичности (сдвига) для данных работы [8], по методике [5], оказались ($0,053$ и $0,039$ кг/мм 2) на порядок ниже для промышленно выпускаемых стекол, однако попадают в интервал величин модулей упругости для каучука и резины [12], что свидетельствует о небольшой жесткости и прочности пространственной структуры стеклообразных полифосфорэлементоксанов.

Высокомолекулярные полицинкфосфаты известны в виде трехмерных, цепных и циклических соединений. Методом газофазного синтеза (ГФС), заключающегося во взаимодействии газовой фазы P_4O_{10} – H_2O (источник – 87 %-ная ортофосфорная кислота, ч. д. а.) с подложкой – оксидом цинка (ч. д. а., размер частиц – 3–5 мкм, спрессованных под давлением 750 МПа), в зависимости от условий реакции можно получить стеклообразные полицинкфосфаты в виде блоков, тонких пленок (покрытий) или одновременно в виде того и другого. Оба вида полимеров рентгеноморфны. ДТА показал отсутствие каких-либо термоэффектов, а также отсутствие протекания кристаллизационных процессов даже при температуре на 100 К выше температуры плавления (973 К) полученных продуктов, подтверждая высокую вязкость образующихся полимерных расплавов.

В настоящее время наиболее принятой характеристикой состава полимерных фосфатов является соотношение $R=\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5$, и значение $R=1$ показывает, что в этом случае синтезируются цепные формы данных соединений, состоящие из бесконечных цепей полианионов.

Анализ кинетических кривых формирования полимерных фосфатов на подложке ZnO (рис. 1) при 973 и 1073 К, состоящих только лишь из одного линейного участка, свидетельствует о том, что процессы диффузионного массопереноса на этой стадии практически не влияют на скорость роста полицинкфосфатов и возможно образование изотропных продуктов с равным соотношением MeO и P_2O_5 . Это не совсем типичное явление для ГФС (чаще образуются анизотропные структуры) [13]. При сравнении ИК-спектров полимеров с точным стехиометрическим соотношением MeO и P_2O_5 ($R=1$) со спектрами полицинкфосфатов в виде пленок, полученных газофазным методом, видно их значительное сходство (рис. 2). Все это позволяет предположить образование в нашем случае цепных соединений.

Для подтверждения этого вывода был проведен также и термомеханический анализ как блоков, так и пленок с уменьшенной нагрузкой на образец ($1039 \cdot 10^2$ Па). Скорость подъема температуры составляла 3 град/мин. Результаты (рис. 3) показывают, что термомеханические кривые пленок и блоков существенно различны. Для пленок полицинкфосфатов характерно наличие высокоэластического состояния, подтвержденного методом переменной нагрузки. Количественно рассчитать долю обратимой и необратимой деформации в зоне высокоэластического состояния нам не удалось, так как после одного-двух циклов нагружения существенно (~в 2–4 раза) нарастал вклад необратимой деформации ввиду очень слабой пространственной сетки синтезированных нами полимеров. Последний вывод подтверждается и низким значением модуля высокоэластичности, который составляет $0,016$ кг/мм 2 .

Наличие высокоэластического состояния свидетельствует о термостабильности цепных макромолекул (по-видимому, включая и сополимеры со связями $\text{P}-\text{O}-\text{Zn}$) по крайней мере вблизи и за температурой стекловидования, что, в свою очередь, связано с повышенным содержанием катионов цинка в синтезируемом фосфате. Блок в процессе своего формирования обогащается в большей мере P_2O_5 , и этот факт обуславливает получение полицинкфосфатов ультрафосфатной структуры ($R<1$), т. е.

имеющих в значительном количестве точки разветвления. Наличие последних приводит к образованию сильно разупорядоченных трехмерных структур, которые, по-видимому, при нагревании распадаются на осколки цепей короткой длины и неспособны к проявлению высокой эластичности.

Авторы благодарят Тейтельбаума Б. Я. за помощь в постановке эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В. Прогресс полимерной химии. М.: Наука, 1965, с. 320.
2. Коршак В. В., Мозгова К. К. Успехи химии, 1959, т. 28, № 7, с. 783.
3. Коршак В. В. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1984, с. 4.
4. Бартенев Г. М., Еремеева А. С. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 12, с. 1845.
5. Бартенев Г. М., Еремеева А. С. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 4, с. 508.
6. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д., Корниенко Б. А. Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 8, с. 1825.
7. Бартенев Г. М., Абросимова Г. Д. Высокомолек. соед. Б., 1973, т. 15, № 3, с. 199.
8. Хитров М. Ю., Сироткин О. С. Высокомолек. соед., Б., 1980, т. 22, № 12, с. 883.
9. Сироткин О. С., Женжурест И. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1983, т. 26, № 5, с. 630.
10. Сироткин О. С., Таракевич Б. П., Женжурест И. А., Кузнецов Е. В. Полимерные строительные материалы. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1983, с. 14.
11. Сироткин О. С., Женжурест И. А., Кузнецов Е. В. Журн. общ. химии, 1984, т. 54, № 4, с. 755.
12. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1971, с. 279.
13. Сироткин О. С., Кузнецов Е. В. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 5, с. 1235.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
18.II.1985

УДК 541(24+64):542.952

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В.,
Мардыкин В. П.

Использование комплексных металлогорганических катализаторов, модифицированных магнийорганическими соединениями, позволяет значительно увеличить активность каталитических систем циглеровского типа при полимеризации α -олефинов. В работах [1, 2] показана высокая эффективность высших алкиалюминиймагниевых соединений в качестве компонентов катализаторов подобного типа при полимеризации стирола. В присутствии последних образуется сверхвысокомолекулярный полистирол, который, в частности, находит применение как агент, понижающий гидравлическое сопротивление в области турбулентного течения жидкостей [3]. Для каталитической системы $TiCl_3 - AlMg(C_7H_{15})_5$ были определены оптимальные параметры полимеризации при постоянном времени процесса (4 ч) [2]. Учитывая высокую восстановительную и каталитическую активность алкиалюминиймагниевых соединений, следовало ожидать увеличения скорости полимеризации и достижения максимальной конверсии стирола за более короткое время. В связи с этим в настоящей работе исследована кинетика полимеризации на указанной системе.