

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.

Стирол, четыреххлористый титан и растворители очищали по общепринятым методикам. Использованные реагенты имели следующие характеристики: стирол – т. кип. 312 К/12 кПа, n_D^{20} 1,5466; η -гептан – т. кип. 369 К/99 кПа, n_D^{20} 1,3878; η -октан – т. кип. 396–397 К/99 кПа, n_D^{20} 1,3980; толуол – т. кип. 383 К/101 кПа, n_D^{20} 1,4970; МЭК – т. кип. 353 К/101 кПа, n_D^{20} 1,3786; четыреххлористый титан – т. кип. 312 К/12 кПа, n_D^{20} 1,5466; η -гептан – т. кип. 369 К/99 кПа, n_D^{20} 1,3878; 0,5 моль/л.

Магнийалюминийпентагептил синтезировали по методике [4] из 2 г Al (ПА-4), 6,3 г стружки Mg, 60 мл η -гептила иодистого в η -октане при температуре 363–373 К. Применили раствор магнийалюминийпентагептила в η -октане с концентрацией металлов 0,5 моль/л.

Формирование каталитического комплекса и полимеризацию стирола проводили по методике работы [2]. Молекулярную массу рассчитывали по формуле $[\eta] =$

Таблица 1

Активность и стереоспецифичность каталитической системы $TiCl_4-AlMg(C_7H_{15})_5$ в полимеризации стирола

($[TiCl_4]=0,02$ моль/л; $[\text{стирол}]=1,7$ моль/л;
 $[AlMgR_5]/[TiCl_4]=2$; растворитель – η -гептан; 343 К; время «старения»
катализатора 20 мин при 293 К; общий объем реакционной смеси 25 мл)

Время по- лимериза- ции, ч	Конвер- сия, %	Изотак- тичность, %	Выход ПС, г/г $TiCl_4$			$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	
			общий	изотактиче- ский	атактический	изотакти- ческий	атактиче- ский
0,5	12	83	5,7	4,7	1,0	30	1,4
1,0	17	92	8,0	7,4	0,6	—	—
2,0	25	92	11,9	10,9	1,0	—	—
3,0	26	90	12,3	11,1	1,2	—	—
4,0	26	91	12,3	11,2	1,1	31	2,0

$=2,8 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_v^{0,67}$ (толуол, 25°), применимой для высокомолекулярного полистирола [5]. Полимер, нерастворимый в кипящих ароматических растворителях, отделяли центрифугированием смеси раствора и геля в течение 1 ч с помощью центрифуги типа Т-24 и последующей дегидратации. Полимеры из раствора и геля осаждали метанолом и экстрагировали атактическую часть кипящим МЭК в течение 3 ч.

ИК-спектры полимеров в таблетках КВг снимали на приборе UR-20. Дифрактограммы записывали на приборе ДРОН-2,0 ($CuK\alpha$ -излучение, кварц-монохроматор) при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика 1 град/мин. Степень кристалличности определяли по методике [6].

Из экспериментальных данных, представленных в табл. 1 и на рис. 1, следует, что основная масса полимера образуется за 2 ч (рис. 1, кривая 1). При этом изотактичность полистирола очень высока независимо от времени проведения процесса (табл. 1), а выход изотактического полистирола составляет ~ 11 г/г $TiCl_4$. При использовании классической системы $TiCl_4 - AlEt_3$ в аналогичных условиях оптимальное время полимеризации 4–6 ч при выходе изотактического ПС около 3 г/г $TiCl_4$ [7]. Вполне очевидно, что использование высших алкигалюминиймагниевых комплексов в качестве металлогорганической компоненты вместо Et_3Al в комплексных катализаторах на основе $TiCl_4$ приводит к увеличению стереоспецифической активности при полимеризации стирола.

Представляло интерес сравнить эффективную энергию активации E_{eff} изучаемого процесса со значением этого параметра при полимеризации олефинов. Были получены кинетические кривые при температурах 343, 313 и 293 К (рис. 1). В исследуемом интервале температур значение E_{eff} , определенное методом коэффициентов трансформации χ с принятием за стандартную кривой при 343 К [8], составляет 31 кДж/моль (рис. 2). Полученный результат вполне сравним со значениями E_{eff} полимеризации олефинов (табл. 2), что косвенно указывает на одинаковый механизм образования полимеров независимо от природы мономера, в котором превалирующую роль играют процессы диффузии мономера к активному центру. Более низкое значение E_{eff} для полимеризации стирола на исследуемой каталитической системе по сравнению с системами на основе

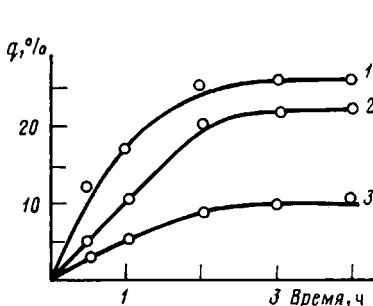


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации стирола на системе $TiCl_4 - AlMg(C_7H_{15})_5$ при 343 (1), 313 (2) и 293 K (3)

Рис. 2. Зависимость в аррениусовских координатах коэффициентов трансформации κ от температуры при полимеризации стирола на системе $TiCl_4 - AlMg(C_7H_{15})_5$

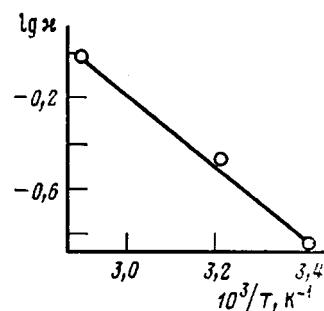


Рис. 2

AlR_3 или реагента Гриньяра (табл. 2) является дополнительным подтверждением высокой активности изученной системы. Последнее обусловлено стабилизацией связи $Ti - C$ за счет образования тройных $Ti - Al - Mg$ -комплексов, препятствующих дезактивации активных центров.

Все синтезированные образцы изотактического ПС имели аномально высокую молекулярную массу и содержали часть ($\leq 10\%$), нерастворимую в кипящих ароматических растворителях. ИК-спектры как растворимой, так и нерастворимой фракций оказались идентичными и соответствовали изотактической структуре. Это прежде всего следует из расщепления максимума поглощения в области 1070 см^{-1} на два пика и перераспределения интенсивности полос при 543 и 560 см^{-1} в спектрах обеих фракций по сравнению со спектром атактического полистирола. Таким образом, нерастворимая часть изотактического ПС также имеет стереорегулярную и, вероятно, линейную структуру, но чрезвычайно высокую степень полимеризации, препятствующую растворению полимера в применяемых растворителях (бензол, толуол). Был проведен рентгенофазовый анализ растворимого и нерастворимого образцов изотактического ПС, для чего использовали неотожженные полимеры, выделенные из раствора или геля в толуоле и освобожденные от атактического ПС кипячением в МЭК (80°). Полученные дифрактограммы свидетельствуют о практически одинаковой ($\sim 20\%$) степени кристалличности данных фракций, доказывая идентичность их микроструктуры.

Интересно, что максимальное значение молекулярной массы изотактического ПС достигается уже за 30 мин (табл. 1). Этот факт также указывает на наличие в $Ti - Al - Mg$ -системах стабильной комплексной

Таблица 2

Значение $E_{\text{эф}}$ процесса полимеризации α -олефинов для систем $TiCl_4 - \text{металлорганическое соединение}$

Мономер	Металлорганическое соединение	$E_{\text{эф}}, \text{ кДж/моль}$	Литература
Этилен	$Al(C_2H_5)_3$	26	9
	$Al(\text{изо}-C_4H_9)_2Cl$	42–58	9
	$AlR_3Mg(C_5H_8)_2$	59	10
Стирол	$AlMg(C_7H_{15})_5$	31	Настоящая работа
	$Al(C_2H_5)_3$ $MgC_6H_{13}Br$	46 42	7 11

структурой, способствующей достаточно жесткой ориентации координированного мономера и растущих цепей, затрудняющей реакцию обрыва и передачи цепи. Предельное значение конверсии стирола, достигаемое за 2 ч, обусловлено тем, что по мере образования сверхвысокомолекулярного полимера в зоне активных центров, реакция роста цепи переходит в диффузионно-контролируемую область, когда подход молекул мономера к этим «замурованным» центрам затруднен. Следует отметить, что атактическая фракция полимера имеет молекулярную массу $(1,4-2) \cdot 10^5$, тогда как при полимеризации на немодифицированных системах она обычно на порядок ниже. Это также служит доказательством наличия особых условий роста и затрудненности реакции ограничения длины цепи в исследованной системе.

Полученные в работе сравнительно небольшое значение эффективной энергии активации, чрезвычайно высокие изотактичность и молекулярная масса полистирола, достигаемые уже в начальный период полимеризации, позволяют утверждать, что в росте макромолекул участвуют тройные титаналюминиймагниевые комплексы специфической структуры. Следовательно, роль соединения магния, комплексно-связанного с алюминийалкилом, состоит не только в его высокой алкилирующей способности [1], но и в участии в формировании стереоспецифических активных центров, инициирующих и контролирующих рост цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В., Мардыкин В. П. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 3, с. 170.
2. Антипова А. М., Морозова Т. К., Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Крахина Н. Б. Вестн. БГУ. Сер. II, 1984, № 2, с. 14.
3. Nakatira K., Yamashita F., Nakagawa T. Polymer J., 1983, v. 15, № 4, p. 323.
4. Гапоник Л. В., Мардыкин В. П., Гапоник П. Н. А. с. 691455 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 38, с. 78.
5. Chrastova V., Mikulasova D. РЖХим, 1982, 12C53.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 21.
7. Kern R., Hurst H., Richard W. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 195.
8. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1969, с. 51.
9. Чирков Н. М., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. Полимеризация на комплексных металлорганических катализаторах. М.: Химия, 1976, с. 317.
10. Jenkins D. K. Polymer, 1982, v. 23, № 13, p. 1971.
11. Allen P. E. M., Gill D. Makromolek. Chem., 1964, B. 71, S. 33.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного
университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
21.II.1985

УДК 541(126+64)

ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ГОРЕНИЯ, ВВЕДЕННЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Панова Л. Г., Артеменко С. Е., Андреева В. В.,
Халтуринский Н. А., Берлин Ал. Ал., Бесшапошникова В. И.,
Костин К. В., Гусев В. П.

Ранее [1, 2] на примере ряда композиционных материалов, армированных огнезащищенными ПАН и вискозными волокнами, была обнаружена большая эффективность ингибитора горения при введении его в композицию в составе волокна, чем такое же количество ингибитора, но внесенное в систему со связующим.

Для установления того, является ли это специфическим свойством композитов только с этими армирующими волокнами или характерно и