

Во-вторых, благодаря высокой подвижности сегментов, с которыми связаны полярные группы макромолекул, легко достигаются большие значения  $\varepsilon(0)/\varepsilon(\infty)$ . Действительно, если считать, что на низких частотах основной вклад в  $\varepsilon(0)$  дает ориентационно-сегментальная поляризуемость, то легко показать, что

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} \approx 1 + \frac{4\pi c_c c_r d^2}{G}, \quad (10)$$

где  $c_c$  — концентрация сегментов макромолекулы;  $c_r$  — концентрация полярных групп;  $d$  — дипольный момент одной группы;  $G$  — модуль упругости при сдвиге, который для высокоэластического состояния имеет порядок 1–10 МПа. Поскольку  $c_c \sim 10^{22}$  см<sup>-3</sup>, согласно формуле (10) условие зарядовой неустойчивости начинает выполняться уже при  $c_r \sim 10^{19} - 10^{20}$  см<sup>-3</sup> (при  $d \approx 5$  Å), т. е. образование суперполяронов вполне возможно даже в относительно слабополярных полимерах.

Анализ входящих в формулу (10) параметров показывает, что выполнение условия (9) становится возможным только благодаря необычно малому значению  $G$ , недостижимому для кристаллических тел. В то же время от сильно полярных жидкостей каучукоподобные полимеры отличаются способностью к пространственной фиксации дырок, без чего образование суперполяронов было бы невозможно.

Предположение о сферической симметрии суперполярона не является обязательным и использовано здесь только для упрощения задачи. Возможно, что более выгодна иная симметрия, например цилиндрическая, которая может приводить к ряду неожиданных свойств суперполярона, как электрических, так и магнитных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ениколопян Н. С., Груздева С. Г., Галашина Н. М., Шклярова Е. И., Григорьев Л. Н. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 283. № 6. С. 1404.
2. Смирнова С. Г., Григорьев Л. Н., Галашина Н. М., Ениколопян Н. С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 1. С. 176.
3. Борисова Т. И. // Энциклопедия полимеров. Т.1/Под ред. Каргина В. А. М., 1972. С. 743.
4. Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. М., 1985. С. 60.
5. Кочелап В. А., Соколов В. Н., Венгалис Б. Ю. Фазовые переходы в полупроводниках с деформационным электрон-фононным взаимодействием. Киев, 1984.

Институт синтетических  
полимерных материалов  
АН СССР

Поступила в редакцию  
27.X.1987

УДК 541(64+49):542.929

#### АЛКИЛИРОВАНИЕ И ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БУФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Бушева З. Г.,  
Мельников В. Н.

Ранее было установлено [1–3], что модифицирование систем  $TiCl_4 - (C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$  ( $n = 1,0; 1,5; 2,0$ ) хлороганическими соединениями с подвижным атомом хлора позволяет осуществлять контролируемую инверсию анионно-координационных активных центров в катионные и получать таким образом бифункциональные комплексные катализаторы (БФКК). Под действием БФКК  $TiCl_4 - (C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5} - \text{стор}-C_8H_{17}Cl$  был

осуществлен одностадийный синтез высших алкилароматических углеводородов из этилена и бензола [3].

Исходя из данных работ [1–3] вполне возможно применение указанных БФКК и в процессах алкилирования полимерных продуктов, содержащих ароматические фрагменты. С целью обоснования этих представлений изучили превращения этилена под действием БФКК в присутствии ПС.

Реакцию осуществляли в стеклянном термостатированном реакторе. Растворители сушили гидридом кальция и перед употреблением перегоняли. Для проведения реакции навеску ПС (10 г) с  $M=11,1 \cdot 10^4$  растворяли в 200 мл растворителя, насыща-

#### Алкилирование и деструкция полистирола под действием системы

$\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2 - \text{RCl}$   
(Продолжительность реакции 2 ч, 293 К)

Концентрация компонентов катализатора, ммол/л			Растворитель	Расход этилена, г	[η], дл/г	$M_\eta$
$\text{TiCl}_4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$	втор- $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cl}$				
5,25	42	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	9,8	0,045	4 300
10,50	84	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	19,7	0,038	3 170
5,25	42 *	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	24,3	0,032	2 970
5,25	126	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	15,0	0,030	2 670
5,25	42	24,7	Циклогексан	16,0	0,172	25 450
5,25 **	42	60,4	»	7,0	0,158	22 740
5,25 **	42	—	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	7,0	0,041	3 860

\* В качестве сокатализатора использовали  $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ .

\*\* Алкилирующим агентом служил децен-1.

ли раствор этиленом при заданном давлении (1,0 МПа) и вводили компоненты катализатора. Продукты реакции выделяли этанолом, сушили и анализировали методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord 75 IR». Характеристическую вязкость продуктов определяли вискозиметрически в бензole при 20°.

Результаты исследований приведены в таблице. Видно, что в среде хлористого бутила, выполняющего функции растворителя и модифицирующей добавки, под действием БФКК в присутствии ПС общий расход этилена возрастает с повышением концентраций  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ , а также при замене  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  на  $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1,5}\text{AlCl}_{1,5}$ . Во всех случаях наблюдалось образование воско- и маслообразных клейких продуктов, ИК-спектроскопический анализ которых свидетельствует об исчерпывающем алкилировании ароматических фрагментов полистирола. ММ продуктов реакции оказалась значительно ниже ММ исходного полистирола, что указывает на протекание катализитической деструкции полимерной цепи.

Для устранения возможности алкилирования ПС бутилхлоридом в качестве растворителя в ряде опытов использовали циклогексан, при этом систему  $\text{TiCl}_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  модифицировали втор-октадецилхлоридом. Результаты рассматриваемой серии опытов качественно совпадают с результатами, полученными при изучении процесса в среде хлористого бутила. Молекулярная масса продуктов, полученных в среде циклогексана, значительно выше, чем полимеров, образующихся в среде бутилхлорида, но ниже, чем молекулярная масса исходного ПС. Анализ продуктов методом ИК-спектроскопии показал, что степень алкилирования ПС в среде циклогексана понизилась до ~30%, что, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации катионных активных центров. Этим же можно объяснить и понижение степени деструкции полимерных молекул.

В модельных опытах по алкилированию ПС деценом-1 получены аналогичные результаты: при замене бутилхлорида на циклогексан значительно возрастает молекулярная масса продуктов и понижается степень алкилирования ПС со 100 до 37%.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что в процессе конверсии этилена в присутствии ПС под действием БФК про текают следующие последовательно-параллельные процессы: олигомеризация этилена в высшие  $\alpha$ -олефины на анионно-координационных активных центрах БФК; алкилирование ароматических фрагментов ПС образовавшимися  $\alpha$ -олефинами на катионных активных центрах; деструкция основной цепи ПС под действием катионных активных центров БФК.

Способность катионных активных центров вызывать деструкцию макромолекул полимера (полинизобутилена) отмечена в работах [4–7].

Таким образом, процесс алкилирования ароматических фрагментов полистирола галогеналкилами, продуктами олигомеризации этилена или  $\alpha$ -олефинами, сопровождающийся синхронной деструкцией основной цепи, видимо, можно использовать для получения ряда высокомолекулярных и олигомерных алкилароматических продуктов, синтез которых традиционными методами сопряжен со значительными трудностями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенов А. А., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2749.
2. Матковский П. Е., Семенов А. А., Руссиян Л. Н., Бушева З. Г., Черная Л. И., Фурман Д. Б., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Матер. III Всесоюз. конф. «Механизм катализитических реакций». Ч. 2. Новосибирск, 1982. С. 121.
3. Бушева З. Г., Матковский П. Е., Голубев В. К., Чекрий П. С., Дьячковский Ф. С., Ениколопян Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1874.
4. Сметс Г., Ван-Бейлин М. // Катионная полимеризация. М., 1966. С. 504.
5. Kennedy I. R., Phyllips R. R. // J. Macromolec. Sci. A. 1970. V. 4. № 8. P. 1759.
6. Санголов Ю. А., Минскер К. С., Берлин А. А., Прочухан Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1451, 1458.
7. Иванова С. Р., Покеделькина И. Ю., Берлин А. А., Минскер К. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 266.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29.X.1987

УДК 541.64:539.3:535.37

#### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ В ОРИЕНТИРОВАННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Аулов В. А.

Ранее было показано [1], что форма кривой РТЛ для ПЭ выше комнатной температуры (в интервале  $\alpha$ -максимума) чувствительна к перестройке структуры в полимере. Так, с увеличением кратности вытяжки интенсивность максимума увеличивается по степенному закону аналогично изменениям модуля упругости [2]. Эта аналогия продолжается и при отжиге ориентированного полимера: как значение модуля, так и интенсивность максимума РТЛ начинают уменьшаться уже с температурой отжига 330–340 К. Эти результаты наряду с изменением структурных параметров полимера при вытяжке [1] дали основание связать рост интенсивности максимума РТЛ с появлением в полимере при ориентации предельно выпрямленных молекул в аморфных областях.

Настоящая работа посвящена поиску явного вида корреляционной зависимости между значениями модуля упругости и интенсивности максимума РТЛ в ПЭ. С этой целью определяли модуль и интенсивность максимума РТЛ для одних и тех же образцов полимера с различной кратностью вытяжки и  $M_w=3,5 \cdot 10^4$  (ПЭ-1),  $3 \cdot 10^5$  (ПЭ-2) и  $10^6$  (ПЭ-3) с полидисперсностью 3,5.