

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

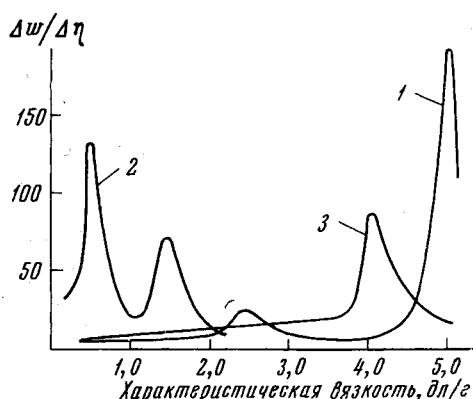
УДК 541.64+678.742

СИНТЕЗ ПОЛИЭТИЛЕНА С БИМОДАЛЬНЫМ МОЛЕКУЛЯРНОВЕСОВЫМ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ

Глубокоуважаемый редактор!

Полиэтилен (ПЭ), имеющий бимодальное молекулярновесовое распределение (МВР), характеризуется более высокими физико-механическими свойствами, чем ПЭ с унимодальным МВР [1]. Известные способы получения ПЭ (полимеризация этилена при высоком, среднем и низком давлении) приводят к образованию полимера с унимодальным МВР различной ширины [2].

В связи с этим, как нам кажется, представляют интерес результаты, полученные нами при исследовании МВР полиэтилена, приготовленного на системе  $(C_5H_5)_2TiCl_2 - Al(C_2H_5)_2Cl$  в среде бензола и алкилхлоридов. Из рисунка видно, что при использова-



Дифференциальные кривые МВР полиэтиленов, приготовленных в разных растворителях:

20°,  $[(C_5H_5)_2TiCl_2] = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $Al(C_2H_5)_2Cl : (C_2H_5)_2TiCl_2 = 10$ ,  $PC_2H_5 = 1100$  мм рт. ст., в случае  $C_2H_5Cl$   $PC_2H_5 = 230$  мм рт. ст.,  $[(C_2H_5)_2TiCl_2] = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л, 1 — 1,2-дихлорэтан ( $T_{кип} = 83,4^\circ$ ), 2 — хлористый этил ( $T_{кип} = 12,2^\circ$ ), 3 — бензол ( $T_{кип} = 80,1^\circ$ )

ни в качестве растворителя бензола образуется ПЭ с унимодальным МВР, тогда как ПЭ, полученный в среде алкилхлоридов, характеризуется бимодальным МВР. Фракционирование проводили по методу осаждения (растворитель — ксиол; осадитель — триэтилентетрагидроксил).

По-видимому, бимодальное МВР полиэтилена обусловлено существованием двух типов активных центров роста цепи, резко различающихся по константам роста и обрыва.

Поступило в редакцию  
1 III 1966

Г. П. Белов, С. К. Калточихина,  
Л. И. Атанасова, В. И. Цветкова,  
Н. М. Чирков

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. S. Kenyon, J. O. Salter, J. E. Kurg, D. R. Brown, J. Polymer Sci., C8, 215, 1965.
2. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд. иностр. лит., 1962.

## SYNTHESIS OF POLYETHYLENE WITH BYMODAL MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

G. P. Belov, S. K. Kaltchikchina, L. I. Atanasova,  
V. I. Tsvetkova, N. M. Chirkov

### Summary

AS estimated that polyethylene obtained on the system  $(C_5H_5)_2TiCl_2-Al(C_2H_5)_2Cl$  in benzene medium has unimodal molecular weight distribution, and in alkyl chloride medium it has bimodal one. Bimodal distribution seems to be due to existence of two kinds of active centers of chain growth which are sharply different in chain growth and chain termination constants.

УДК 678.01:53

## КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы применили калориметрический метод для оценки взаимодействия полимера с наполнителем, используя закон Гесса. Выбранный нами путь состоит в измерении: а) интегрального теплового эффекта растворения — смачивания механической смеси полимера и наполнителя  $Q_{n+n}$  (взятых в том же соотношении, что и совмещенная смесь); б) интегрального теплового эффекта растворения — смачивания совмещенной смеси полимера и наполнителя  $Q_n$ . Разность полученных тепловых эффектов дает теплоту взаимодействия полимера с наполнителем  $Q_x$ , который включает теплоту взаимодействия полимера с поверхностью наполнителя и тепловые эффекты, соответствующие изменениям термодинамического состояния полимера и наполнителя. Для проверки аддитивности с механической смесью были определены также теплота растворения полимера  $Q_n$  и теплота смачивания наполнителя  $Q_n$ .

В качестве объектов исследования взяты полиметилметакрилат ( $M = 5 \cdot 10^5$ ) и каолин с удельной поверхностью  $10 \text{ м}^2/\text{г}$  по БЭТ. Совмещенную смесь обрабатывали кипящим бензолом для удаления свободного полимера [1]. Смачивание — растворение производили диметилформамидом, который за время опыта полностью экстрагирует связанный полимер, количество которого составляло 1,8%. Конечная концентрация раствора была 0,1—0,5%. Измерение тепловых эффектов производили на жидкостном герметичном калориметре с адиабатической оболочкой, за основу которого взят калориметр Скуратова [2].

Получены следующие величины:  $Q_{n+n} = 1,37 \pm 0,02 \text{ кал/г}$  смеси,  $Q_n = 6,47 \pm 0,06 \text{ кал/г}$ ,  $Q_n = 1,25 \pm 0,02 \text{ кал/г}$  и  $Q_{n+n} = 1,12 \pm 0,03 \text{ кал/г}$  смеси. Отсюда  $Q_x = 0,25 \pm 0,04 \text{ кал/г}$  смеси, или  $Q_{\text{вза}} = 19,4 \pm 2,9 \text{ кал/г}$ .

Таким образом, метод калориметрии дает возможность количественной оценки теплоты взаимодействия полимера с наполнителем.

Поступило в редакцию  
26 V 1966

И. А. Усков  
В. И. Галинская, Л. В. Артух

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Усков, Ю. Г. Тарасенко, В. П. Соломко, В. И. Суровцев, Сб. Адгезия полимеров, Изд. АН СССР, 1963, стр. 94.
2. С. М. Скуратов, Коллоидн. ж., 9, 133, 1947.

## COLORIMETRIC METHOD OF DETERMINATION OF INTERACTION ENERGY OF POLYMERS WITH FILLERS

I. A. Uskov, V. I. Galinskaya, L. V. Artukh

### Summary

It has been used calorimetric method of estimation of interaction energy of polymer with filler. The found value of interaction of polymethylmethacrylate with caoline is equal to  $19.4 \pm 2.9 \text{ cal/g}$  of bound polymer.