

уменьшение скорости полимеризации; степень понижения скорости полимеризации меняется в зависимости от реакционной способности и начальной концентрации меркаптана. Для изучаемой системы по мере прохождения полимеризации наблюдается возрастание молекулярного веса с увеличением глубины конверсии для любого соотношения перекись бензоила — меркаптан. Характер изменения молекулярного веса в процессе полимеризации определяется реакционной способностью меркаптана.

### Выводы

1. Введение меркаптана вызывает снижение скорости полимеризации стирола; степень снижения определяется реакционной способностью и начальной концентрацией меркаптана.

2. В процессе полимеризации стирола с добавкой меркаптана наблюдается увеличение молекулярного веса полистирола с возрастанием глубины конверсии.

Научно-исследовательский институт  
полимеризационных пластмасс

Поступила в редакцию  
27 V 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Scott, C. C. Soong, W. S. Huang, S. L. Reynolds, J. Organ. Chem., 29, 83, 1964.
2. T. Nevitt, W. A. Wilson, H. S. Seelig, Industr. and Engng Chem., 51, 311, 1959.
3. C. Booth, C. R. Beason, S. T. Bailey, J. Appl. Polymer Sci., 5, 116, 1961.
4. В. Д. Енальев, Т. Н. Садовская, В. В. Зайцева, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1966, стр. 29.
5. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич и др., Анализ полимеризационных пластмасс, изд-во «Химия», 1965.
6. В. М. Беляев, С. В. Смирнова, Э. Е. Иванова, В. Ф. Казанская, Высокомолек. соед., Б11, 489, 1969.

УДК 541.6:678.742

## О НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Ю. И. Ермаков, И. В. Эмирова, В. Е. Гуль

В последнее время появился ряд работ [1—4], в которых изучали морфологию структурных образований полимеров, возникающих в ходе полимеризации. Изучение механизма кристаллизации полимера, происходящей одновременно с образованием полимерных молекул, может иметь большое значение для понимания элементарных актов полимеризационного процесса. Механизм формирования первичных морфологических структур рассматривался в ряде работ [3—4] для случая полимеризации на катализаторах Циглера — Натта; было обнаружено различие в морфологии структур полимеров, полученных на гомогенных и гетерогенных катализаторах. В настоящем сообщении приводятся данные о том, что первичная морфология структуры полиэтилена (ПЭ), полученного на окисных катализаторах, зависит от типа катализатора.

В качестве объектов исследования были использованы образцы ПЭ, условия получения которых приведены в таблице. Методика полимеризации и способ приготовления окисных катализаторов на основе различных носителей описаны ранее [5]. Все исследованные образцы ПЭ были высокомолекулярными (характеристическая вязкость, измеренная в декалине при 135°, была выше 8 дL/g).

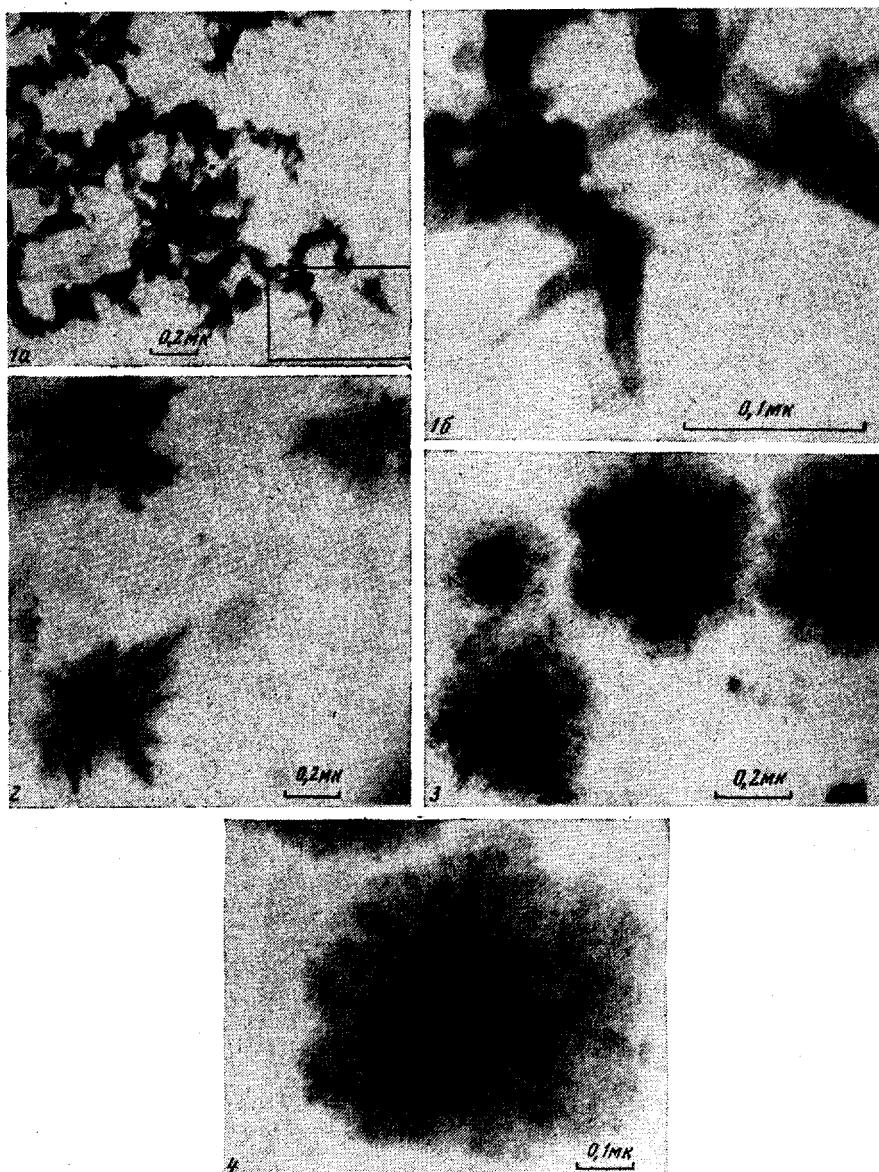


Рис. 1. Полиэтиленовые кристаллы, выросшие на окисно-хромовом катализаторе (носитель — алюмосиликат)

Рис. 2. Радиальные сростки полиэтилена, полученного на окисно-хромовом катализаторе на основе аэрогеля

Рис. 3. Дендритные кристаллы полиэтилена, полученного на окисно-хромовом катализаторе на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Рис. 4. Полиэтиленовые кристаллы, образовавшиеся в процессе полимеризации на окисно-хромовом катализаторе на основе  $\text{TiO}_2$  (рутит)

После выгрузки из автоклава полимер препарировали, диспергируя его суспензию в спирте с помощью ультразвука. Суспензию измельченного полимера помещали на угольную подложку и просматривали на электронном микроскопе JEM-5Y.

Морфология структурных образований, характерная для образца I, приведена на рис. 1. Процесс полимеризации сопровождается дроблением катализатора до частиц размером 200—400 Å (исходный размер зерен катализатора  $\sim 0,1 \text{ mm}$ ). На частицах катализатора вырастают пластинча-

тые кристаллы, полученные образование составляют агломераты (рис. 1, а). На рис. 1, б представлен фрагмент рис. 1, а (обведен рамкой) при большем увеличении. В центре сходящихся пластинчатых кристаллов видны более плотные частицы катализатора.

При использовании в качестве катализатора окиси хрома на аэрогеле в процессе газофазной полимеризации (образец II) получаются радиальные сростки полиэтиленовых кристаллов (рис. 2). В центре сростков можно наблюдать сферические частицы катализатора, размер которых близок к размеру глобул исходного аэрогеля (200—400 Å).

#### Условия получения образцов полиэтилена среднего давления

Образец, №	Состав катализатора	Условия полимеризации		
		растворитель	температура полимеризации, °C	давление этилена, атм
I	CrO <sub>3</sub> на алюмосиликате	Бензин	80	40
II	CrO <sub>3</sub> на аэрогеле	Без растворителя	80	35
III	CrO <sub>3</sub> на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Бензин	75	15
IV	CrO <sub>3</sub> на TiO <sub>2</sub>	Бензин	80	15

В образце III, полученном с применением окисно-хромового катализатора на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, морфология структурных образований имеет вид шестиугольных дендритов (рис. 3). Характерно, что микрокристаллики γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, используемые в качестве носителя, имеют вид хорошо сформировавшихся треугольных самотоидов [6].

Образец IV был получен на катализаторе, носителем для приготовления которого служил рутин TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> кристаллизуется в форме тройника [7], двойниковыми плоскостями для сросшихся кристаллов которого являются грани тетрагональной дипирамиды {101}. Морфология структурных образований, наблюдаемая в образце IV (рис. 4), представляет собой сростки с двумя четкими двойниковыми швами.

Наблюдение образцов ПЭ, полученных на катализаторе на основе алюмосиликата, показало, что морфология структур этих образцов не зависит от температуры полимеризации в интервале 70—80° и давления в интервале 15—40 атм. Из этого можно заключить, что наблюдаемые различия морфологии структурных образований образцов I—IV обусловлены применением различных катализаторов, а не условиями синтеза. Возможными причинами, вызывающими эти различия, могут быть следующие.

а. Различие в кинетических характеристиках катализатора (различие в числе центров роста и в константах скорости роста). Например, при большом числе центров роста можно ожидать получения более плотных сростков на частице катализатора; при небольшом числе центров роста на частице катализатора могут образовываться отдельные кристаллы ПЭ в количестве, вероятно, соответствующем числу центров роста. Возможно, что этой причиной вызвано различие в морфологии структуры образцов I и II.

б. Различие в кристаллической структуре катализатора. Вероятно, что при полимеризации на поверхности кристаллов (катализаторов на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>) кристаллизация полимеров происходит с различной скоростью на разных гранях кристалла. Интересно отметить несомненное влияние формы кристалла катализатора на морфологию структурных образований в случае ПЭ, полученного на катализаторе на основе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

в. Различие в свойствах получаемых полимеров (например молекулярно-весовое распределение).

Для решения вопроса о том, какая из перечисленных причин является доминирующей, требуются дополнительные исследования.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность М. А. Рыжаку за помощь в получении электронно-микроскопических снимков.

### Выводы

Изучены морфологические структуры полиэтилена среднего давления, возникающие в процессе полимеризации. Показано, что с изменением состава катализатора меняется морфология выросшего на нем полимера.

Институт катализа СО АН СССР  
Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию  
29 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, К. С. Минскер, Н. А. Окладников, Б. П. Штаркман, В. А. Карагин, Докл. АН СССР, 145, 787, 1962.
2. В. А. Карагин, Д. Н. Борт, Б. П. Штаркман, К. С. Минскер, Высокомолек. соед., 6, 189, 1964.
3. R. B. Blais, R. St. J. Mapley, J. Polymer Sci., 6, A-1, 291, 1968.
4. A. Keller, F. M. Willmorth, Makromolek. Chem., 121, 42, 1969.
5. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Доклад на IV Международном конгрессе по катализу, Москва, 1968, препринт 16.
6. P. Souza-Santa, H. L. Souza-Santos, A. Vallejo-Freire, Kolloid-Z., 133, 101, 1953.
7. Г. М. Попов, И. И. Шафрановский, Кристаллография, 9, 182, 1964.

УДК 541.64:678.664

## ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРУРЕТАНЫ ИЗ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИХЛОРАНГИДРИДА МЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

**Л. А. Дацкевич, И. А. Грицай, Г. С. Колесников**

Фосфорсодержащие полимеры [1], в частности полиэфиры, обладают рядом ценных свойств: негорючестью, устойчивостью к действию водных растворов неорганических солей, разбавленных щелочей и кислот при комнатной температуре, хорошей адгезией к многим металлам, стеклу, дереву, тканям и т. д.

В связи с развитием новой техники, требующей применения теплостойких негорючих полимеров, получение полимеров с такими свойствами приобрело большое значение. Описано получение огнестойких полиуретанов [2] и полиэфируретанов [3, 4], содержащих атомы фосфора в основной цепи; известны различные пути синтеза фосфорсодержащих полиэфиров [5—7].

Стараясь придать полиэфируретанам негорючесть и несколько повысить их теплостойкость, мы попытались использовать в качестве гидроксилсодержащего компонента при синтезе полиэфируретанов эфир диэтиленгликоля и метилфосфиновой кислоты.

Для получения олигомеров с концевыми гидроксильными группами, пригодных для синтеза фосфорсодержащих полиэфируретанов, целесообразно использовать поликонденсацию дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем.

Цель настоящей работы — исследование реакции дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты с диэтиленгликолем и определение оптимальных