

9. H. Fisselmann, K. Saas, Chem. Ber., 89, 1775, 1956.
 10. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Арм. химич. ж., 23, 7, 1970.
 11. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Гомогенный катализ, Фрунзе, 1970, стр. 217.
 12. Э. А. Григорян, Ф. С. Дьячковский, Г. М. Хвостик, А. Е. Шилов, Высокомолек. соед., А9, 6, 1967.
 13. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Арм. химич. ж., 23, 89, 1970.
 14. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Г. А. Геворкян, Высокомолек. соед., А12, 2462, 1970.
 15. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Э. Л. Маркосян, Л. М. Давтян, Г. А. Геворкян, Арм. химич. ж., 22, 1039, 1969.
 16. Пат. США 3271378, 1964; РЖХим., 1968, 4C180.
 17. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, В. Г. Григорян, Д. А. Аветисян. Арм. химич. ж., 23, 5, 1970.
 18. Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, Арм. химич. ж., 24, 329, 1971.
-

УДК 541.64:532.77

КИНЕТИКА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ИХ ДИФФУЗИОННОМ РАЗБАВЛЕНИИ НЕРАСТВОРИТЕЛЕМ

A. E. Чалых, K. I. Фрейдгейм, B. I. Алексеенко

В предыдущем сообщении [1] представлены результаты изучения кинетики структурообразования в растворах полимеров при их диффузионном разбавлении нерастворителем. Установлено влияние ряда параметров и, в частности, предельной концентрации нерастворителя, определяющей метастабильное состояние раствора полимера, на «нелинейную» скорость структурообразования. В этой работе исследована кинетика структурообразования в полимерных дисперсиях — смесях растворов полимеров при их диффузионном разбавлении нерастворителем.

Экспериментальная часть *

В качестве объектов исследования были выбраны смеси растворов поливинилхлорида (ПВХ) с полизэфируретаном (ПЭУ) и поликарбонитрила (ПАН) с ПЭУ в диметилформамиде (ДМФ). Использовали ПВХ марки С-65, ПЭУ — полученный на основе полиоксипропилендиола с молекулярным весом $M = 1000$ и толуилендиизодианата, ПАН с $M = 2 \cdot 10^4$. Содержание ПЭУ в смесях полимеров изменяли от 20 до 40 вес. %. Концентрация растворов в пересчете на сухой остаток была постоянной во всех случаях и составляла 20 вес. %. В качестве нерастворителя использовали дистilledированную воду. Температуру процесса структурообразования варьировали от 20 до 50°.

Кинетику структурообразования изучали методом перемещающейся оптической границы [1—3].

Фазовое состояние смесей растворов полимеров определяли методами оптической и электронной микроскопии: путем непосредственного просмотра жидких систем в плоском стеклянном капилляре; изучением избирательно окрашенных срезов пористых структур **; исследованием с помощью угольно-платиновых реплик поверхностей травления монолитных пленок смесей полимеров ***. Полученные этими методами результаты представлены на рис. 1. Все они позволяют сделать заключение о несовместимости полимеров, двухфазности исследуемых систем в жидким и в твердом состояниях до процесса структурообразования и после него.

* В работе принимала участие Т. С. Беляева.

** Избирательное окрашивание срезов было проведено индулином.

*** Монолитные пленки смесей полимеров были получены на стеклянной поверхности испарением растворителя при 80°. Травление пленок проводили в высокочастотном кислородном разряде при давлении $O_2 6 \cdot 10 \text{ мм рт. ст.}$ и частоте 6,5 Мгц [4].

Результаты и их обсуждение

Двухфазность смесей растворов полимеров накладывает отпечаток на характер и кинетику структурообразования в таких системах. Действительно, в отличие от ранее исследованных систем — растворов полимеров, в процессе структурообразования в жидких полимерных дисперсиях при их диффузионном разбавлении нерастворителем в поле зрения микроскопа появляются две отчетливо видимые оптические границы (рис. 2). Они расположены на определенном расстоянии друг от друга и перемещаются

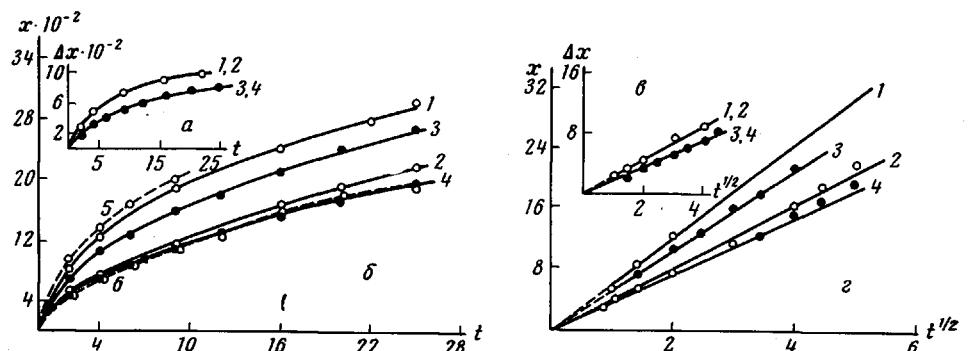


Рис. 3. Изменение расстояния (a, ε) и перемещение оптических границ (b, ε) в координатах $\Delta x - t$ (a), $x - t$ (b), $\Delta x - t^{1/2}$ (ε) и $x - t^{1/2}$ (ε) при 20°. Системы: ПЭУ — ПВХ — ДМФ — вода (1, 2); ПЭУ — ПАН — ДМФ — вода (3, 4); ПВХ — ДМФ — вода (5); ПЭУ — ДМФ — вода (6) (t — время, мин.)

постепенно в глубь исходной системы. На рис. 3 представлены кинетические кривые, характеризующие изменение во времени положения этих границ. Можно видеть, что с увеличением времени наблюдения расстояние между границами Δx увеличивается, а скорость их перемещения замедляется. С увеличением содержания жесткоцепного полимера (ПВХ или ПАН) в смеси расстояние между ними также возрастает. Если сравнивать расстояние между оптическими границами в разных системах при одинаковом времени наблюдения, то Δx для смеси ПАН — ПЭУ меньше, чем для смеси ПВХ — ПЭУ.

Кинетические кривые 2 и 4 в системах ПАН — ПЭУ — ДМФ — вода и ПВХ — ПЭУ — ДМФ — вода соответственно совпадают и близки к кинетическим кривым, полученным ранее [1] для системы ПЭУ — ДМФА — вода (кривая 6). Кривые 1 и 3 в свою очередь близки к кривым для систем ПВХ — ДМФ — вода (кривая 5) и ПАН — ДМФ — вода соответственно. Это позволяет предположить, что появление первой оптической границы связано с фазовым превращением в дисперсной фазе, которую представляет в одной системе раствор ПВХ в ДМФ, а в другой — раствор ПАН; появление второй оптической границы связано с фазовым превращением в дисперсионной среде — растворе ПЭУ.

Кинетические кривые, изображенные в координатах $x - t^{1/2}$, представляют собой прямые линии, исходящие из начала координат (рис. 3, б). Расстояние между границами в той же системе координат также изменяется по прямой. Угловой коэффициент прямых, характеризующий нелинейную скорость перемещения границ фазового превращения, $\lambda_1 = 8,1 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_2 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ см/сек $^{1/2}$ в системе ПВХ — ПЭУ — ДМФ — вода, $\lambda_1 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_2 = 4,4 \cdot 10^{-4}$ см/сек $^{1/2}$ в системе ПАН — ПЭУ — ДМФ — вода. Нелинейная скорость структурообразования в растворах полимеров равна $\lambda = 4,6 \cdot 10^{-4}$ для системы ПЭУ — ДМФ — вода, $\lambda = 8,4 \cdot 10^{-4}$ для ПВХ — ДМФ — вода и $\lambda = 6,2 \cdot 10^{-4}$ см/сек $^{1/2}$ для ПАН — ДМФ — вода. Можно видеть, что эти величины близки к соответствующим значениям λ_i в более сложных системах.

К статье А. Е. Чалых и др.

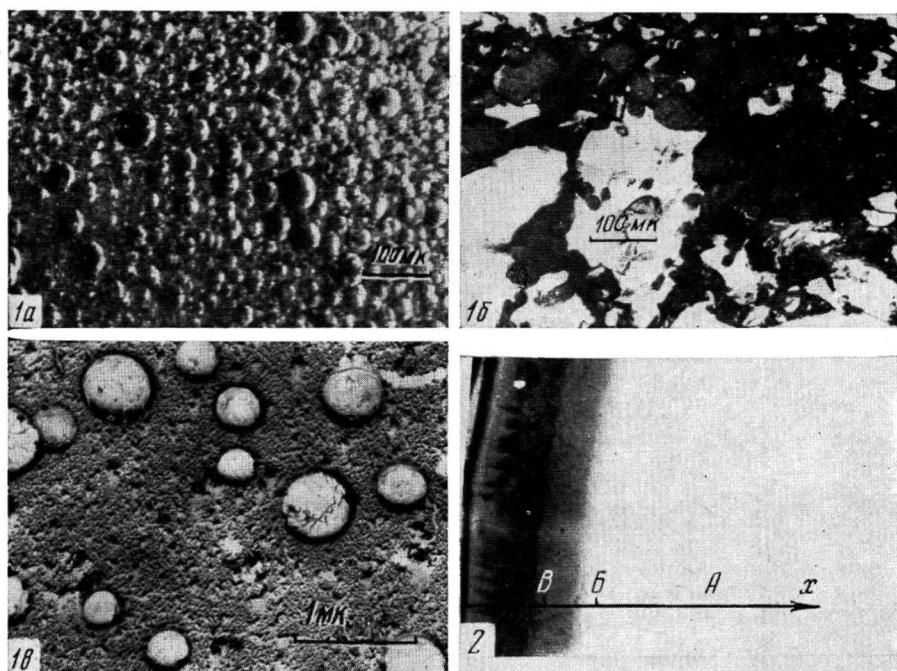


Рис. 1. Микрофотографии смесей ПАН (а, б) и ПВХ с ПЭУ (в) в соотношении 1 : 1,5 вес. ч.:

а — смеси растворов полимеров в ДМФ; б — окрашенный срез пористой структуры; в — электронно-микроскопическая фотография реплики с поверхности травления монолитной пленки смеси полимеров

Рис. 2. Оптические границы в системе ПВХ — ПЭУ — ДМФ — вода. Время 16 мин., $\times 100$, 20°. А — смесь растворов полимеров, Б — первая и В — вторая оптические границы

При соприкосновении полимерной эмульсии, представляющей собой дисперсию раствора одного полимера в растворе другого, с нерастворителем для обоих полимеров, но хорошо смешивающимся с растворителем, на основе которого приготовлены растворы полимеров, реализуются условия, обеспечивающие диффузионное проникновение нерастворителя в глубь эмульсии. В результате взаимной диффузии растворителя с нерастворителем в эмульсии возникает область с непрерывно изменяющейся концентрацией нерастворителя, внутри которой происходит изменение фазового состояния дисперской фазы и дисперсионной среды.

Так как согласно диаграмме фазового состояния трехкомпонентных систем, описанных ранее [1], предельные концентрации нерастворителя, вызывающие образование метастабильных растворов компонент полимерной эмульсии, различны (4,8 для раствора ПЭУ, 1,8 для раствора ПВХ и 2,5 вес.% для раствора ПАН), то и различна пространственная локализация границ фазового превращения в зоне взаимодиффузии, а следовательно, и положение оптических границ.

Если в первом приближении предположить, что скорость взаимодиффузии в смесях растворов полимеров не зависит от фазового состояния системы *, а концентрация ДМФ, при которой происходит фазовое превращение в дисперской фазе c_{kp}' , а в дисперсионной среде c_{kp}'' и $c_{kp}' > c_{kp}''$, то скорость перемещения границы фазового превращения в одном случае будет

$$x_1 = \lambda_1 \sqrt{t}, \quad (1)$$

в другом

$$x_2 = \lambda_2 \sqrt{t}, \quad (2)$$

где $\lambda_1 = k \frac{c_{kp}' - c_1^0}{c_1^0 - c_2^0}$, $\lambda_2 = k \frac{c_{kp}'' - c_2^0}{c_1^0 - c_2^0}$, c_1^0 и c_2^0 — концентрации ДМФ в

исходном растворе и растворе нерастворителя соответственно. В нашем случае $c_2^0 = 0$.

Изменение расстояния во времени между оптическими границами в соответствии с уравнениями (1) и (2) описывается соотношением

$$\Delta x_{12} = \Delta \lambda_{12} \cdot \sqrt{t}, \quad (3)$$

где

$$\Delta \lambda_{12} = k \frac{\Delta c_{kp}}{c_1^0 - c_2^0}, \quad \Delta c = c_{kp}' - c_{kp}''.$$

Полученные экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с уравнениями (1) — (3), как это следует из рис. 3. Интересно отметить, что рассчитанная для системы ПАН — ПЭУ — ДМФ — вода по уравнению (3) Δc_{kp} равна 1,0 вес.% H_2O , что близко к $\Delta c_{kp} = 1,7\%$, определенной из диаграммы состояния исследованных систем.

Последовательное структурообразование в дисперской фазе и дисперсионной среде приводит, вероятно, в конечном счете к образованию сетчатых структур ПВХ (ПАН) и ПЭУ, сочетание которых обеспечивает высокую эластичность пористым структурам, устойчивость к силам капиллярной контракции и необходимую прочность [7].

Выводы

Методом перемещающейся оптической границы исследована кинетика структурообразования в жидких полимерных дисперсиях — смесях растворов полимеров. Показано, что диффузное проникновение нерастворите-

* В исследуемой области концентраций растворов скорость взаимодиффузии определяется вязкостью растворителя [5, 6].

ля в полимерную эмульсию сопровождается фазовым превращением дисперсной фазы и дисперсионной среды, происходящим в различных местах зоны взаимодиффузии.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт пленочных материалов
и искусственной кожи

Поступила в редакцию
6 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Высокомолек. соед., **A12**, 5, 1970.
2. В. Шашко, Пром-сть искусственной кожи, 1968, № 1, 8.
3. А. Нипот, Диссертация, 1969.
4. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., **34**, 201, 1966.
5. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, **161**, 1146, 1965.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., **7**, 586, 1965.
7. К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко, Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, Пром-сть искусственной кожи, 1970, № 2, 3.

УДК 541.64:542.952:547.314.4

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 3-МЕТИЛБУТЕНА-1 НА КОМПЛЕКСНОМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Ю. В. Новодержкин, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель

Известно, что 3-метилбутен-1 (МБ) и 4-метилпентен-1 полимеризуются в присутствии катализаторов Циглера — Натта в высокомолекулярные, стереорегулярные полимеры, обладающие ценными специфическими свойствами. Однако промышленное производство этих полимеров осложняется изомеризацией мономеров в процессе полимеризации и высоким расходом катализатора при относительно низком выходе полимера. Из опубликованных в литературе данных видно, что эффективность катализаторов наиболее резко падает в случае полимеризации МБ. Представлялось поэтому целесообразным исследовать полимеризацию именно этого мономера.

Изучение полимеризации МБ проводили в присутствии катализитической системы $TiCl_4 + Al(iso-C_4H_9)_3$. На рис. 1 представлено влияние различной концентрации катализатора на выход поли-МБ (ПМБ). Как видно из кривой 4, выход полимера на 1 г $TiCl_4$ остается без изменения при увеличении концентрации катализатора. Выход полимера достигает максимального значения за 3—4 часа, после чего полимеризация практически прекращается (рис. 2, кривая 1), причем прекращение полимеризации происходило при образовании в реакционной смеси сравнительно небольшого количества полимера (рис. 1, кривая 4); выход полимера на 1 г $TiCl_4$ чрезвычайно мал.

На первый взгляд это обстоятельство можно связать с изменением активности катализитической системы. Очевидно, прежде всего изменение активности катализатора можно было бы отнести за счет старения катализитической системы. Однако результаты исследований показывают большую стабильность применяемой катализитической системы. Полимеризацию проводили в растворе *n*-гептана, продолжительность каждого опыта составля-