

шения не восстанавливались полностью, их прочность снижалась в 4 раза. Вместе с тем структуры, возникающие при выделении жидкой полимерной фазы, полностью восстанавливали свою прочность после разрушения.

Таким образом, на примере исследованной системы можно как последовательно, так и одновременно (в период между двумя и пятью неделями) наблюдать два различных случая структурообразования: первый — с участием жидкой, второй — кристаллической полимерной фазы.

Свойства дисперсных структур, образующихся в подобных системах, содержащих медленно кристаллизующийся полимер, зависят от упорядоченности полимерной фазы и в связи с этим существенно изменяются во времени. Это необходимо учитывать в технологии переработки таких систем, чтобы путем правильного выбора условий проведения технологических процессов обеспечить их максимальную эффективность.

Всесоюзный научно-исследовательский витаминный институт

Поступила в редакцию  
24 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Д. Яхнин, Ю. В. Егорова, Э. И. Ееко, Докл. АН СССР, 176, 385, 1967.
2. Е. Д. Яхнин, О. И. Любомирова, Высокомолек. соед., Б14, 254, 1972; Е. Д. Яхнин, Э. И. Авербах, О. И. Любомирова, Докл. АН СССР, 199, 1114, 1971; О. И. Любомирова, Е. Д. Яхнин, Сб. Структура и свойства поверхностных слоев полимеров, Киев, 1972, стр. 281.
3. Я. М. Ябко, С. Л. Полинский, В. И. Жданова, И. Н. Владавец, Докл. АН СССР, 191, 155, 1970.
4. Ю. С. Липатов, Ю. Ю. Керча, Л. М. Сергеева, Структура и свойства полиуретанов, Киев, 1970, стр. 95.
5. Е. Д. Яхнин, Сб. Поверхностные явления в полимерах, Киев, 1970, стр. 128.

УДК 541.64 : 547.315.2

### ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР И МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

*В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный*

При получении стереорегулярных диеновых полимеров используют комплексные катализаторы, содержащие соединения переходных металлов, такие как Ti, V и др. В зависимости от способа приготовления катализатор, полученный в отсутствие мономера, в органических растворителях является более или менее гетерогенным и содержит частицы приблизительно микронных размеров. Введение мономера обычно приводит к резкому уменьшению размеров частиц; по визуальным оценкам большинство известных полимеризующихся систем являются гомогенными [1]. Однако с физической точки зрения очевидно, что степень гомогенности такой системы следует оценивать, исходя из соотношения линейных размеров частиц катализатора и макромолекул, образующихся в данных условиях. Легко рассчитать, что стереорегулярные *цис*-полибутадиен и *цис*-полиизопрен, используемые в качестве каучуков общего назначения, имеют размеры макромолекул 500—1500 Å. Поэтому полимеризующиеся системы, содержащие значительное количество частиц катализатора с размерами более 100 Å (10 нм), следует рассматривать как гетерогенные. В этом случае подход к описанию молекулярного состава полимеров и кинетике их образования является весьма специфическим и до сих пор не был рассмотрен.

Рассмотрим поведение макромолекул, вырастающих на частице катализатора. По мере роста полимерной цепи данная макромолекула частично (в зависимости от термодинамических свойств данной системы полимер — растворитель) уходит в раствор, частично (в результате сорбции) удерживается на поверхности катализатора. При этом возникает исходная полимер-катализаторная частица (рис. 1). Если размеры частиц катализатора малы, а число вырастающих на них макромолекул достаточно велико, то на поверхности частиц катализатора создается высокая поверхностная плотность концов полимерных молекул.

Известно, что многие комплексные катализаторы (например,  $TiCl_4 + AlR_3$  и др.) весьма активны в реакциях раскрытия изолированных двой-

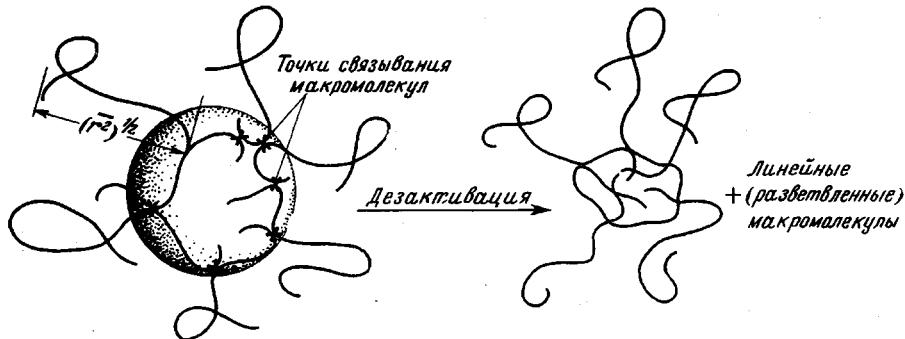


Рис. 1. Схематическое изображение связывания макромолекул на поверхности частицы катализатора и образования кластерных структур при дезактивации катализатора

ных связей по катионному механизму [2]. Направление этих реакций зависит от концентрации полимерных молекул: при малых концентрациях реакция носит внутримолекулярный характер, т. е. происходит циклизация части макромолекулы; при высокой концентрации идут одновременно процессы циклизации и случайного сшивания различных макромолекул. В первом случае образующийся полимер состоит из отдельных макромолекул, во втором случае возникают звездообразные и статистически разветвленные кластерные структуры (полимерные частицы), для дальнейшего существования которых наличие исходного ядра катализатора уже не является обязательным условием \*.

Если концентрация частиц катализатора в растворе мала и среднее расстояние между ними  $l$  больше, чем средний квадрат расстояния между концами образующихся макромолекул  $(\bar{r}^2)^{1/2}$ , то в процессе полимеризации существуют только исходные полимер-катализаторные частицы. Если размеры макромолекул соизмеримы с расстоянием между частицами ( $l \approx (\bar{r}^2)^{1/2}$ ), то возникает вероятность попадания свободного конца макромолекулы, образовавшейся на одной частице, на поверхность соседней частицы катализатора, где она может связаться с макромолекулами, выросшими на этой частице. В результате возникают вторичные полимер-катализаторные частицы, которые имеют звездообразное строение (рис. 2).

Рассмотренные выше взаимодействия исходных полимер-катализаторных частиц с той или иной вероятностью протекают в различных микробъемах реальных полимеризующихся систем. Если число частиц мало, т. е. катализатор в основном гомогенный, то существуют лишь исходные частицы. Если гетерогенность катализатора велика, то в зависимости от равномерности распределения частиц в объеме, реализуется либо вариант  $a$ , либо  $b$  (рис. 2).

\* Ранее предполагалось, что звездообразное строение полимерных частиц стабилизовано только наличием в них остатков катализатора [3].

**Общее описание процесса полимеризации и оценка средних величин.** Предположим, что активность центров полимеризации, расположенных на поверхности частиц катализатора, не зависит от размеров частиц, тогда молекулярный состав образующегося полимера и кинетика полимеризации существенно зависят от функции распределения исходных частиц катализатора по размерам. Прямое нахождение функции распределения частиц катализатора по размерам чрезвычайно осложняется экспериментальными трудностями определения размеров малых частиц. В литературе имеются данные лишь для катализаторов полимеризации этилена, полученных на основе  $TiCl_4$ ; средние размеры частиц катализатора в этом случае достаточно велики и составляют  $10^3$ – $10^4$  Å [4].

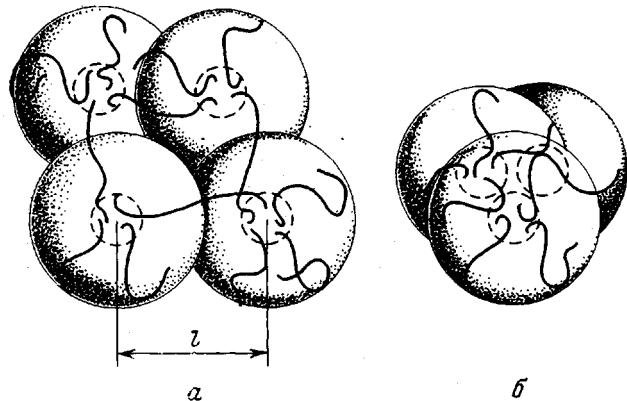


Рис. 2. Связывание исходных полимер-катализаторных частиц при условии  $l \approx \sqrt{r^2}$  (а) и  $l \ll \sqrt{r^2}$  (б). Пунктиром обозначены частицы катализатора. Сферическая поверхность условно ограничивает макромолекулы, выросшие на данной частице катализатора

Молекулярный состав полимера, полученного в процессе гетерогенной полимеризации диенов, включает в себя следующие характеристики: 1) МВР и средний молекулярный вес отдельных макромолекул; 2) функцию распределения по числу макромолекул, входящих в исходные полимер-катализаторные частицы, и среднее значение этой функции; 3) распределение по числу связанных вторичных частиц и среднее значение этой функции.

Некоторые средние значения перечисленных выше функций были определены нами при изучении молекулярного строения синтетического полизопрена с высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев. В этом случае среднее значение ядра вторичных частиц (рис. 2, б) составляет несколько сот ангстрем [3]; среднее значение молекулярного веса отдельных макромолекул составляет  $\sim 1 \cdot 10^6$  [5]. Среднее число макромолекул, входящих во вторичные частицы  $x$ , было оценено нами по данным характеристической вязкости с помощью приближенной модели рассматриваемых частиц — безъядерной звезды [5]; в принятом приближении для вторичных частиц было установлено значение  $x = 10^2$ – $10^3$  [6] \*.

Указанные полимеры изопрена в большинстве случаев характеризуются чрезвычайно широким и практически непрерывным спектром молекулярных весов: от  $M = 10^5$  для отдельных линейных макромолекул до  $M > 10^9$  для кластерных структур визуальных размеров.

Опыт показывает, что параметры исходных полимер-катализаторных частиц и соответственно молекулярный состав полимеров существенно за-

\* В работе [5] были получены заниженные значения  $x$ , что связано с использованием неточного уравнения  $[\eta] = f(M)$  для линейных макромолекул.

висят от условий приготовления катализитического комплекса и проведения процесса полимеризации.

Подробное изучение строения кластерных структур, по-видимому, позволит глубже понять механизм образования различных полимеров в присутствии гетерогенных комплексных катализаторов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
30 VIII 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. L. Reich, A. Schindler, *Polymerization by organometallic compounds*, New York — London — Sydney, 1966.
2. M. A. Golub, *The chemistry of alkanes*, J. Zabicky ed., London — New York — Sydney — Toronto, 1970, p. 441.
3. В. А. Гречановский, И. Я. Поддубный, Докл. АН СССР, 197, 643, 1971.
4. R. J. G. Graff, G. Kortleve, C. G. Vonk, J. Polymer Sci., B8, 735, 1970.
5. В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A15, 889, 1973.
6. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Л. С. Иванова, Международный симпозиум по высокомолекулярным соединениям, Хельсинки, 1972.

УДК 541.64:539.2

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ

А. Д. Яковлев, Н. З. Евстиюков, Г. Т. Ткаченко,  
М. А. Мартынов, А. И. Марей

Одним из методов взаимной модификации двух полимеров является их смешение друг с другом. Этот способ благодаря простоте и эффективности в последнее время находит все более широкое распространение.

Несмотря на то, что подавляющее большинство полимеров термодинамически несовместимы, их смеси в ряде случаев обладают свойствами, отличными от свойств индивидуальных полимеров. Такое явление объясняют структурной совместимостью [1—3], связанной с диффузией одного полимера в другой на границе между надмолекулярными структурными элементами. В случае смешения кристаллического полимера с аморфным характер структурной совместимости проявляется во взаимодиффузии аморфных участков и во влиянии аморфного компонента на кристаллизацию кристаллизующегося полимера [4].

Взаимодиффузия полимеров в пограничных слоях приводит к образованию переходного слоя, структура и свойства которого отличаются от таковых в исходных полимерах [5].

В данной работе исследовано структурообразование в смесях двух разных по полярности и фазовому состоянию полимеров — поливинилбутираля (ПВБ) и полиэтилена (ПЭ) и влияние этого процесса на физико-механические свойства композиций.

### Экспериментальная часть

Для исследования использовали порошкообразные ПВБ промышленной марки ПШ и ПЭ низкого давления с размером частиц 50—150 мкм. Полимеры смешивали в расплаве с помощью лабораторного экструдера при 190° в течение 15 мин. Смеси после экструдирования измельчали до размеров частиц 50—150 мкм на молотковой мельнице МИТХТ им. Ломоносова при глубоком охлаждении [6] \*.

\* Авторы выражают благодарность С. А. Вильнику за помощь в подготовке образцов.