

ных фаз. Из изложенного выше следует, что изменения в построении гетерогенной системы вызывают резкие изменения скорости диффузии низкомолекулярных веществ, что дает основание рекомендовать диффузионные исследования для выявления структурных особенностей много-компонентных полимерных систем.

Московский авиационно-технологический
институт
Институт физической химии
АН ССР

Поступила в редакцию
5 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., A14, 2690, 1972.
2. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», 1968.
3. В. Д. Клыкова, Диссертация, 1970.
4. Е. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, А. М. Пойманов, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A14, 467, 1972.
5. А. Р. Бельник, Диссертация, 1971.
6. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович. Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
7. Л. И. Безрук, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A13, 1905, 1971.
8. К. Роджерс, В кн. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, «Мир», 1968.
9. R. H. Barrer, Diffusion in Polymers, New York - London, 1968, p. 340.
10. Р. Крок, Л. Браутман, В кн. Современные композиционные материалы, «Мир», 1970.

УДК 541(64+127)

ОБ «УМЕНЬШЕНИИ» СКОРОСТИ ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В МОМЕНТ ВОЗНИКОВЕНИЯ НОВОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ФАЗЫ

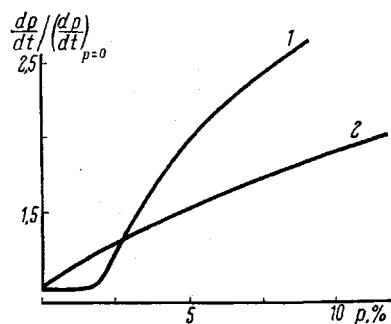
Д. Н. Борт, В. И. Зегельман, В. П. Зубов

Ряд авторов при исследовании дилатометрическим методом кинетики гетерофазной полимеризации винилхлорида (ВХ) в массе [1], а также ВХ в присутствии растворителей [2, 3] наблюдали уменьшение наклона кинетических кривых конверсия — время в момент выпадения новой полимерной фазы. Наблюдаемый экспериментальный факт эти авторы объясняли уменьшением скорости полимеризации, происходящим в момент образования частиц новой фазы. Некоторыми из этих авторов [2], а также

другими авторами [4] были предложены кинетические теории гетерофазной полимеризации, объясняющие такое уменьшение скорости.

Мы обращаем внимание на ошибочность интерпретации наблюдаемого факта авторами цитированных работ и, следовательно, на отсутствие необходимости построения кинетической теории, объясняющей уменьшение скорости полимеризации при выпадении новой фазы. Уменьшение наклона дилатометрических кинетических кривых конверсия — время, наблюдавшееся при выпадении новой фазы, не имеет прямого отношения к кинетике полимеризации и обусловлено не уменьшением скорости полимеризации, а увеличением объема реакционной массы, происходящим при расслаивании ее на две фазы.

В подтверждение сказанного мы приводим следующие полученные нами экспериментальные данные.



Зависимость относительной скорости изменения конверсии $(dp/dt)/(dp/dt)_{p=0}$ от конверсии p для полимеризации ВХ в массе (1) и в присутствии диэтилоксалаата (2), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при 50°. Концентрация ВХ и ДАК 13,6; $2 \cdot 10^{-2}$ (1); 9,6; $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л (2) соответственно

а. Измерение при 50° с помощью дилатометра объемов смеси ПВХ и тетрагидроурана* (ТГФ), находящихся в двух физических состояниях: смесь 2% ПВХ и 98% ТГФ, в которой ПВХ находится в нерастворенном виде, и 2%-ный раствор ПВХ в ТГФ показывает, что объем системы в первом случае больше объема системы во втором случае на 0,3%.

б. Характер хода кинетических кривых полимеризации ВХ в массе и в среде диэтилоксалата*, полученных термометрическим методом, нечувствительным в отличие от дилатометрического к изменению объема реакционной массы, свидетельствует об отсутствии уменьшения скорости полимеризации в области конверсий, в которой происходит выпадение новой фазы (рисунок).

Поступила в редакцию
19 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Cotman, J. M. F. Gonzalez, G. C. Claver, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 1137, 1967.
2. A. Crosato-Arnaldi, G. Talamini, G. Vidotto, *Makromolek. Chem.*, 111, 123, 1968.
3. M. Ryska, M. Kolinsky, D. Lim, *J. Polymer Sci.*, C16, 621, 1967.
4. J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, *Pure and Appl. Chem.*, 26, 128, 1971.

УДК 541.64:542.976

О ВЕРХНЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ГРАНИЦЕ ДЕЙСТВИЯ «ОБЫЧНЫХ» АНТИОКСИДАНТОВ В ПОЛИОЛЕФИНАХ

B. B. Едемская, B. B. Миллер, Ю. А. Шляпников

Эффективность антиоксидантов (А) в полиолефинах быстро снижается с ростом температуры. Так, эффективные при 150° монофенолы почти не тормозят окисление полипропилена (ПП) вблизи 200° [1]. В большей части опубликованных работ зависимость эффективности А от температуры изучалась при температурах, не превышающих 220°.

В настоящей работе изучено действие бифункциональных А, «сильных» вблизи 200°: алкилфенолов, ароматических аминов, фосфор- и серо-содержащих соединений, а также некоторых других добавок, применяемых для торможения термоокислительной деструкции полиолефинов, на окисление ПП и полиэтилена (ПЭ) от 220° вплоть до температур, при которых эти вещества перестают тормозить окисление.

Экспериментальная часть

Методика изучения термоокисления полиолефинов при высоких температурах была описана ранее [2]. В работе использовали ПЭ низкого давления и изотактический ПП. А очищали перегонкой в вакууме или перекристаллизацией.

Для 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет. бутилфенола) (А-1), N-фенил-N'-циклогексилен-n-фенилендиамина (А-2) и ди-n-фениламинофеноксидиметилсилана (А-3) изучали зависимость периода индукции от начальной концентрации при различных температурах, для А-1 и А-2 — расходование при начальной концентрации 0,1 моль/кг, для остальных — зависимость периода индукции от температуры при концентрации 0,1 моль/кг. Полимерные добавки брали в концентрации 5 вес.%. Давление кислорода во всех опытах составляло 300 тор.

* Выбор диэтилоксалата и ТГФ в качестве растворителей был преднамеренным, поскольку именно в первом из них автор работы [2], а во втором — работы [3] наблюдали «уменьшение» скорости полимеризации в момент выпадения полимерной фазы.