

Таблица 2

Периоды индукции при инициированном окислении ПП в присутствии систем ингибиторов ТД+ТСА и ТД+БZn  
(115°, [ПК]=0,1 моль/кг,  $w_i=8,5 \cdot 10^{-7}$  моль/кг·сек,  $p_{O_2}=1$  ат)

с·10 <sup>3</sup> , моль/кг			$\tau$ , мин.	$f_\tau$	$\tau_{8,5 \cdot 10^{-2}}$ , мин.	$\frac{\tau_\Sigma}{\tau_1 + \tau_2}$
ТД	ТСА	БZн				
3	0	0	170	2,9	200	—
0	3,0	0	210	3,6	210	—
0	0,0	3	170	2,9	220	—
2,0	0,0	1	170	—	—	1,0
1,5	0	1	170	—	—	1,0
1,0	0	2	180	—	—	1,0
1,5	1,5	0	—	—	300	1,5
2,0	1,0	0,0	—	—	280	1,4
0	1,0	2	—	—	420	1,9

скоростей расходования компонент в этом случае невозможно, поскольку нет метода анализа реагентов.

Из полученных результатов видно, что как в случае смеси ТСА+БZn, так и в случае ТСА+ТД наблюдается увеличение периодов торможения инициированного окисления ПП в 1,5–2 раза по сравнению с аддитивностью. Таким образом, синергизм действия БZn+ТСА, видимо, обусловлен образованием ТД из БZn с его последующим взаимодействием с продуктами окисления ТСА.

Отделение Института  
химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VIII 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
2. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженкис, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. П. И. Левин, В. Ф. Михайлов, Успехи химии, 39, 1687, 1970.
4. А. Я. Борзенкова, Диссертация, 1972.
5. Л. Л. Гервиц, Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., A17, 2112, 1975.
6. G. D. Thorn, R. H. Ludwig, Dithiocarbamates and related compounds, New York — Amsterdam, 1962.
7. В. Г. Виноградова, А. Н. Зверев, Н. К. Бондарева, З. К. Майзус, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по жидкокфазному окислению органических соединений, Минск, 1975.

УДК 541.64 : 547.322

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В МАССЕ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Захарова З. С., Шварев Е. П., Борт Д. Н.,  
[Никитина С. А.]

Ранее было показано, что на морфологическую структуру блочного ПВХ можно воздействовать как с помощью скорости полимеризации [1], так и введением в полимеризационную рецептуру ПАВ [2].

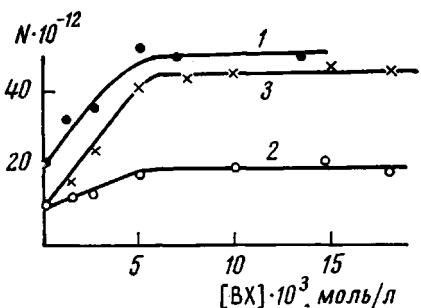


Рис. 1. Зависимость числа глобулярных образований  $N$  в 1 моль ВХ от концентрации в системе монолаураната сорбита;  $T, ^\circ\text{C}$ : 53 (1, 2), 40 (3); концентрация перекиси лауроила: 0,07 (1, 2) и 0,52% (3);  $\bar{w} \cdot 10^5 = 28,8$  (1), 8,6 (2), 7,3 (3)

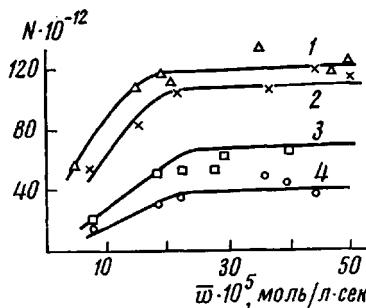


Рис. 2. Зависимость числа глобулярных образований от средней скорости полимеризации ВХ в присутствии  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л ОП-20 (1), ОП-4 (2), МЛС (3), без ПАВ (4)

В данной работе исследовано влияние температуры и скорости полимеризации винилхлорида (ВХ) в присутствии ПАВ на размер и число полимерных частиц. Исследование проводили электронно-микроскопическим методом [1]. Число частиц на моль мономера находили по отношению

$$\frac{4}{3} \frac{\bar{d}^3}{\rho_n - \rho_m}$$

где  $P$  — степень конверсии, определяемая дилатометрически по формуле  $P = \rho_n / (\rho_n - \rho_m) \cdot 100 \Delta V/V$ ;  $\bar{d}^3$  — среднее значение куба диаметров частиц, вычисленное на основании электронно-микроскопических данных;  $\rho_n$  — плотность полимера;  $\rho_m$  — плотность мономера;  $\Delta V/V$  — относительное сокращение объема полимеризующейся массы.

В качестве ПАВ использовали полиэтиленгликолевые эфирыmono- и диалкилфенолов с числом оксиэтильных групп  $\sim 4$  (ОП-4) и  $\sim 20$  (ОП-20) и монолаурат сорбита (МЛС).

#### Влияние температуры полимеризации ВХ на концентрацию полимерных частиц в системе, содержащей $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПАВ \*

Температура полимеризации, $^\circ\text{C}$	Перекись лауроила, %	$\bar{w} \cdot 10^5$ , моль/л·сек	$N \cdot 10^{-12}$		
			без ПАВ	с ОП-4	с ОП-20
40	0,52	7,2	15	75	90
50	0,07	6,8	15	54	66

\* Эта концентрация ПАВ находится в области, в которой количество глобулярных образований на моль ВХ от нее не зависит [2].

Отличительной особенностью блочной полимеризации ВХ в присутствии ПАВ является то, что число глобулярных образований в противоположность ранее обнаруженным закономерностям [1] становится зависимым не только от скорости полимеризации, но и от температуры. Кривые 2 и 3 рис. 1 были получены примерно при одинаковых средних скоростях полимеризации, но при меньшей температуре ( $40^\circ$ ) число глобулярных образований  $N$  увеличилось. Полимеризационная система при  $40^\circ$  оказалась более агрегативно-устойчивой, чем при  $53^\circ$  (глобулярные образования получились меньшими по размеру). Такое же явление наблюдалось для системы с ОП-4 и ОП-20, для которых приведены данные при одной концентрации ПАВ (таблица). Это, возможно, связано с зависимостью адсорбции ПАВ на границе раздела фаз от температуры.

Исследование зависимости числа полимерных частиц от средней скорости полимеризации  $\bar{w}$  в присутствии ПАВ показало, что в системе наблюдаются те же закономерности, что и в отсутствие ПАВ, но концентрация полимерных частиц при этом возрастает (рис. 2).

Наблюдающиеся при небольших степенях конверсии морфологические изменения блочного ПВХ в присутствии ПАВ (уменьшение их размера) проявляются при больших превращениях мономера в полимер в увеличении компактности упаковки глобуллярных образований и в уменьшении пористости ПВХ (прозрачная часть блока в присутствии ПАВ значительно больше, чем без ПАВ).

Поступила в редакцию  
7 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. М. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 2575, 1968.
2. З. С. Захарова, Е. П. Шварев, Д. Н. Борт, С. А. Никитина, Высокомолек. соед., A18, 1334, 1976.

УДК 541.64 : 537.311

### ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С.

Известные данные о влиянии на электропроводность полимеров температуры и величины приложенного электрического поля получены с применением сильных полей напряженности  $10^2$ – $10^8$  в/см [1, 2]. В литературе отсутствуют сведения об электропроводности полимеров в слабых полях, хотя можно предположить, что именно в этом случае меньше всего проявляются вторичные эффекты, обусловленные воздействием внешнего электрического поля. Цель настоящей работы — исследование электропроводности термоластов при напряженности электрического поля  $E \approx 1$ – $10^2$  в/см.

Объектом исследования служили полимерные пленки и пластины толщиной 20–4500 мкм, помещенные между электродами из медной, алюминиевой и свинцовой фольги. В экспериментах использовали следующие полимерные материалы: ПЭ высокой плотности, ГОСТ 16338-70; поливинилбутирад (ПВБ), ГОСТ 9439-60; поливиниловый спирт (ПВС), ГОСТ 10779-64; центапласт (ППЛ) марки А, ТУ 6-05-1422-71; поликарбонат (ПК), ТУ П-7-66; ПЭТФ, МРТУ 6-11-30-65; ПММА, ГОСТ 10667-63; полиамид П-6 (ПА), ВТУ П225-63; этилцеллюлозу (ЭЦ), МРТУ 6-05-1028-66. Подготовленные образцы нагревали в вакууме со скоростью 4 град/мин, замыкая электроды на микроамперметр М-95.

Эксперименты показали, что при нагревании металлополимерных образцов с электродами из разнородных металлов во внешней цепи появляется ток, величина и направление которого определяются разностью стандартных электродных потенциалов  $\Delta U$  металлов, из которых выполнены электроды [3]. Для исследованных пар металлов величины  $\Delta U$  составляют: Cu-Al-2, Pb-Al-1,53, Cu-Pb-0,4 в [4]. Электропроводность полимеров рассчитывали по формуле

$$\gamma = i h / S \Delta U,$$