

зана с расходом перекисного мономера на инициирование реакции полимеризации, а также связана с неэффективным термическим, в том числе и индуцированным, распадом.

Интересной особенностью перекисных полимеров является то, что при их нагревании образуются структурированные полимеры в результате распада перекисных групп и рекомбинации макрорадикалов. Так, исходный полимер мономера I имел характеристическую вязкость 0,152; при нагревании его при 90° через 2 часа она повысилась до 0,165, через 4 часа — 0,269, а через 6 час. образовался нерастворимый полимер трехмерной структуры. В случае сополимера стирола I (5%) характеристическая вязкость изменялась следующим образом: исходный сополимер — 0,202, через 6 час. нагревания — 0,432, а через 12 час.— 0,539.

Таким образом, полученные данные показывают, что при нагревании пероксидатных полимеров можно получать модифицированные полимеры.

Выводы

1. Исследована сополимеризация в массе перакрилатов третичного бутила, третичного амила, диметилэтинилметила, *n*-нитрокумила и перметакрилата третичного бутила со стиролом и метилметакрилатом.

2. Установлено, что перакрилаты сополимеризуются с винильными мономерами и образуют активные пероксидатные сополимеры.

3. Показано, что при нагревании перекисных полимеров они склонны образовывать структурированные полимеры.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
31 V 1967

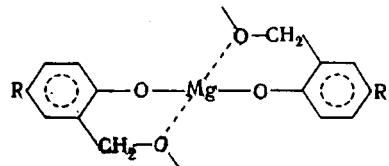
ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mark, Angew. Chem., 67, 53, 1955.
2. B. J. Hetz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
4. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959; 2, 1575, 1960.
5. В. А. Каargin, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
6. В. А. Каargin, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
7. З. А. Роговин, Полимеры, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1965, стр. 197.
8. Б. А. Догадкин, И. И. Тугов, И. А. Туторский, В. С. Альтзицер, Л. С. Крохина, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 3, 729, 1961.
9. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
10. А. И. Шатеншней, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
11. L. S. Silberg, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 285, 1958.
12. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
13. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, О. Е. Бойсан, Докл. АН УССР, 7, 920, 1964; Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИАЛКИЛФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДА
НА ЕГО РЕАКЦИЮ С ОКИСЛАМИ МЕТАЛЛОВ**

*Л. В. Гинзбург, Е. С. Деркачева, А. И. Малышев,
А. М. Медведева, Г. Н. Муромцева, Е. Е. Ростовцева*

Известно, что с помощью kleевых композиций холодного отверждения на основе каучука и полиалкилфенолформальдегида можно получать прочное и долговечное крепление различных материалов. Прочность kleевого шва определяется адгезионными свойствами kleевой пленки и ее когезионной прочностью. Процессы, обусловливающие эти характеристики в указанной выше kleевой композиции, изучены недостаточно. Предполагают [1], что процесс твердения kleя на ходу связан с реакцией взаимодействия резольного алкилфенолформальдегида с окислами металлов, входящими в состав kleя. Хульч [1] предположил, что в результате этой реакции, например с MgO, образуются соединения типа хелатов



Однако эта структура является гипотетической и не подтверждена современными методами физико-химического анализа.

Свойства продуктов, полученных нагреванием ДМФ при различных температурах

Свойство	Исходный ДМФ	Температура нагревания, °C				
		120		180		
		Время нагревания, часы				
		2	6	1	3	5
Цвет	Белый	Желтый	Желтый	Светло-ко- ричневый	Коричне- вый	Темно-ко- ричневый
T, °C	74 *	57	96	104	112	183
Молекулярный вес	208 **	640—760	830—1260	1600—1800	600—900	—
Содержание мети- ольных групп, %	28,6 **	18,8	15,6	11,8	7,0	2,7
Растворимость в бен- золе или этилаце- тате	+	+	+	+	+	++

* По литературным данным 74° [3]. ** Рассчитано: мол. вес 210, содержание метиольных групп 29,5%.

Примечание. + — растворяется; ++ — растворяется на 70%.

Цель настоящей работы — изучение реакции между окисью магния и поли-*n*-трет.бутилфенолформальдегидом, исследование структуры образующихся продуктов, а также влияния этой реакции на свойства адгезионного шва, полученного с применением kleевой композиции из хлороценнового каучука и полиалкилфенолформальдегида. Последний был получен нагреванием на воздухе 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола (ДМФ), синтезиро-

ванного из *n*-трет.бутилфенола и формальдегида в щелочной среде [2]. Физико-химическая характеристика продуктов приведена в таблице.

Молекулярный вес олигомеров определяли криоскопическим методом в бензole; содержание метилольных групп [3] — титрованием реагентом Фишера воды, выделявшейся при конденсации метилольных групп олигомера с *m*-крезолом. Однако с *m*-крезолом могут реагировать диметилен-эфирные связи [4] и карбонилсодержащие соединения, присутствующие в олигомере [5, 6], поэтому содержание метилольных групп в исследуемых продуктах следует рассматривать лишь как условную характеристику.

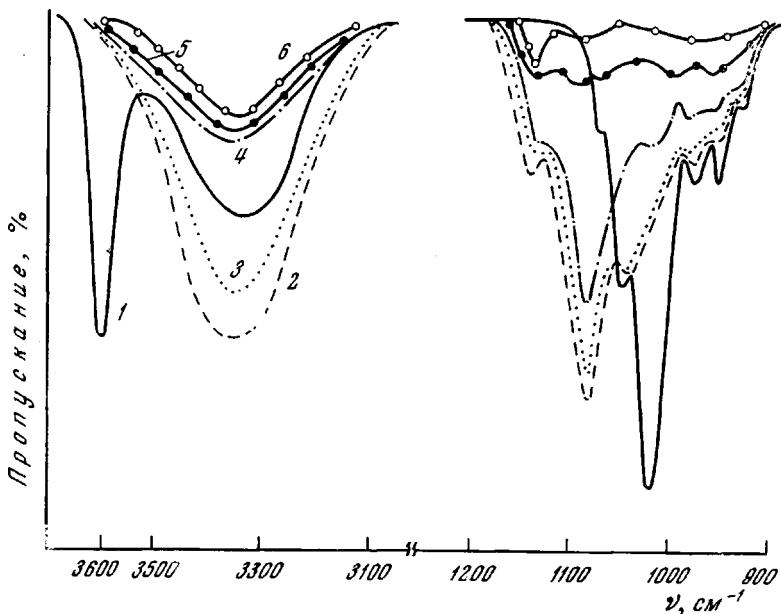


Рис. 1. ИК-спектры 2,6-диметилол-4-трет.бутилфенола (1) и продуктов его прогрева при 120° в течение 2 (2) и 6 час. (3); при 180° в течение 1 (4), 3 (5) и 5 час. (6)

Реакцию взаимодействия олигомера с окисью магния проводили следующим образом: олигомер растворяли в бензole, затем в раствор вводили избыток мелкодисперсной окиси магния. Пробы отбирали из раствора, фильтровали от взвешенной окиси магния и сушили при 70° до постоянного веса. Содержание магния в продуктах реакции определяли минерализацией пробы концентрированной серной кислотой и перекисью водорода с последующим трилонометрическим титрованием магния.

ИК-спектры синтезированных олигомеров и продуктов реакции с окисью магния были получены на приборе UR-10. Образцы готовили в виде растворов в CCl₄. Оптическую плотность полос определяли по базисной линии.

На основе синтезированных олигомеров и хлоропренового каучука (типа неопрен W) были приготовлены клеевые композиции по рецепту клея 88-Н (вес. ч.): каучук — 100, олигомер — 100, окись магния — 8, окись цинка — 5; растворитель — смесь бензина и этилацетата (1 : 2 по весу); концентрация раствора — 30 %. Полученные клеи сравнивали по прочности крепления наполненной резины на основе СКБ к металлу (сталь-3) в соответствии с ГОСТ 411-41 (определение прочности связи резины с металлом при отслаивании).

На рис. 1 приведены ИК-спектры ДМФ и продуктов его нагревания на воздухе. Видно, что на первых стадиях прогрева исчезает полоса 1000 cm^{-1} , относимая к валентным колебаниям С—О метилольных групп [7, 8] и появляется полоса в области 1080 cm^{-1} , которую связывают с эфирными группировками [7—9]. При дальнейшем нагревании происходит уменьшение интенсивности полосы 1080 cm^{-1} . В процессе нагревания исчезает полоса свободного гидроксила ДМФ (3600 cm^{-1}) и монотонно снижается интенсивность полосы валентных колебаний связанного гидроксила (область 3350 cm^{-1}). Эти изменения в спектрограммах и свойства синтезированных олигомеров, приведенные в таблице, хорошо соответствуют имеющимся в литературе многочисленным данным о поведении продуктов резольной структуры при нагревании [3, 6]. В результате нагревания ДМФ конденсируется по метилольным группам с образованием производных диоксибензиловых эфиров, по структуре близких промышленным образцам поли-*n*-трет.бутилфенолформальдегида. Нагревание при более высоких температурах (выше 140°) приводит к разрушению диметиленэфирных связей с выделением формальдегида и образованием метиленовых мостиков. Так как нагревание проводили на воздухе, то возможны процессы окисления, приводящие к образованию производных *o*-оксибензальдегидов.

С этим связано проявление полосы валентных колебаний С=О альдегидов вблизи 1700 cm^{-1} . Кроме того, необходимо допустить образование хиноидных структур, так как появляется поглощение вблизи 1660 cm^{-1} (валентные колебания С=О хинонов [10]).

На рис. 2 представлены данные о присоединении окиси магния к ДМФ и олигомерным продуктам его прогрева. Необходимыми условиями присоединения окиси магния к олигомерам является присутствие в их структуре метилольных групп или эфирных связей. Скорость присоедине-

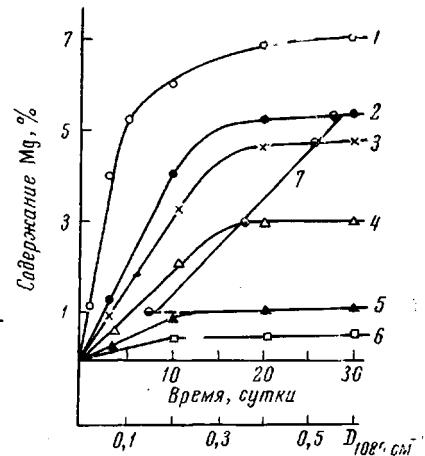


Рис. 2. Кинетика присоединения окиси магния к 2,6-диметилол-4-трет.-бутилфенолу и продуктам его прогрева (обозначения кривых 1—6 см. рис. 1) и зависимость максимального количества присоединенной окиси магния от концентрации эфирных группировок в исходных смолах (7)

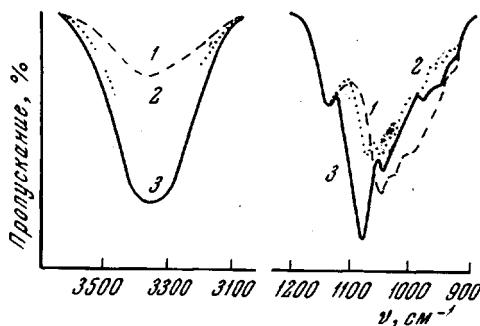


Рис. 3

Рис. 3. Изменение ИК-спектров при присоединении окиси магния к продукту прогрева 2,6-диметилол-4-трет.-бутилфенола (120° , 6 час.). Время реакции: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20 суток

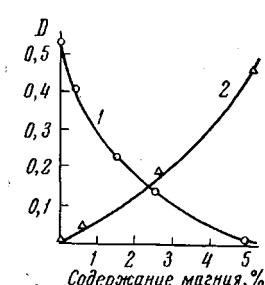


Рис. 4

Рис. 4. Изменение оптических плотностей полос 1080 и 1050 cm^{-1} в зависимости от количества присоединенного к продукту прогрева ДМФ (120° , 6 час.) магния: 1 — 1080 , 2 — 1050 cm^{-1}

ния и равновесное количество связанного магния пропорциональны концентрации эфирных связей и метилольных групп в олигомере.

Как видно из рис. 3, по мере присоединения окиси магния исчезает полоса 1080 см^{-1} и одновременно появляется поглощение в области 1050 см^{-1} . Интенсивность полосы 1050 см^{-1} с увеличением количества присоединенного магния растет. То, что это смещение поглощения связано с одним процессом, а именно с процессом присоединения окиси магния, подтверждает рис. 4, из которого следует, что зависимости интенсивностей полос поглощения при 1080 и 1050 см^{-1} от содержания магния в продукте реакции выражаются антибатными кривыми.

Одновременно с изменением полосы 1080 см^{-1} (валентные колебания С—O-связи эфирных групп) присоединение окиси магния приводит к снижению интенсивности поглощения связанных гидроксильных групп (полоса 3350 см^{-1}).

Приведенные данные хорошо подтверждают формулу строения, предложенную Хульчем, в которой магний образует две валентные связи с кислородом фенольных гидроксилов и две координационные связи с кислородом эфирных групп (магний имеет координационное число — 4 [11]). Образование такой структуры приводит к исчезновению части фенольных гидроксилов и сдвигу полосы колебаний С—O-связи эфирных групп в область более низких частот, так как сама связь удлиняется, а ее силовая постоянная уменьшается. Продукт реакции олигомера с окисью магния подвергается ацидолизу ледяной уксусной кислоты с образованием исходного олигомера. Ацидолиз проводили следующим образом: продукт реакции растворяли в уксусной кислоте и высаживали олигомер водой. Полученный продукт после высушивания не содержал магния и имел ИК-спектр, идентичный исходному. При взаимодействии ДМФ с окисью магния одновременно идет его конденсация, что подтверждается появлением полос 1080 и 1050 см^{-1} в ИК-спектре продукта реакции. Кроме того, кислотный гидролиз в данном случае приводит к производному, которое наряду с метилольными группами содержит и эфирные.

На рис. 5 представлена зависимость прочности крепления резины к металлу kleями типа 88-Н от строения олигомера. Из этих данных следует, что снижение концентрации эфирных связей в олигомере или, что то же самое, снижение равновесного содержания присоединенной окиси магния, приводит к уменьшению прочности крепления. Анализ характера разрушения kleевых швов показал, что при малых концентрациях эфирных связей в олигомере разрушение идет частично по границе клей — металл и частично по kleевым пленкам. Этот факт говорит о недостаточном отверждении клея. С увеличением концентрации эфирных связей в олигомере изменяется и характер разрушения kleевых швов, разрушение идет по резине. Изменение наклона кривых на рис. 5 связано с тем, что прочность kleевой пленки начинает превышать когезионную прочность резины, т. е. дальнейшее увеличение прочности kleевого шва будет повышать в меньшей степени суммарную прочность образца, получаемую при испытании.

Разрушение kleевого шва по границе клей — металл в случае применения олигомеров с низким содержанием эфирных группировок позволяет предположить, что на границе клей — металл идут процессы очень близкие тем, которые протекают при взаимодействии олигомера с окисью магния (металлическая поверхность всегда покрыта окисной пленкой).

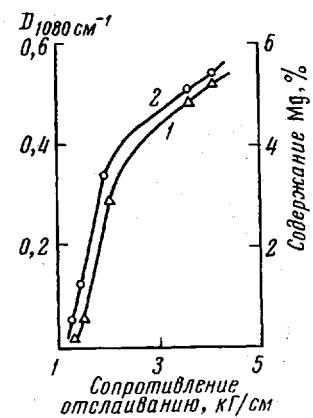


Рис. 5. Изменение прочности крепления резины к металлу kleями в зависимости от количества магния, присоединенного олигомером (1) и концентрации эфирных группировок в олигомере (2)

Выводы

1. Изучено взаимодействие полиалкилфенолформальдегида с окисью магния.
2. Показано, что в результате реакции образуются соединения типа хелатов, в которых лигандами являются кислородсодержащие группы: фенольные гидроксили и диметиленэфирные связи.
3. Показано, что адгезионные и когезионные свойства клеевых пленок в адгезионном шве падают при снижении содержания в смоле эфирных группировок.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
22 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hultsch, Kunstoffe, 53, 166, 1963.
2. Л. В. Гицбург, В. А. Шершнев, В. П. Пшеницына, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 55, 1965.
3. R. W. Martin, The chemistry of phenolic resins, N. Y., 1956.
4. Х. Рилье, Аналитическая химия полимеров, под. ред. Г. Клайна, гл. IX, 1963.
5. Дж. Митчел, Д. Смит, Акваметрия, Изд-во иностр. лит., 1952.
6. N. G. L. Magoon, Phenolic resin chemistry, London, 1958.
7. В. П. Пшеницына, А. Н. Шабадаш, Пласт. массы, 1964, № 3, 57.
8. А. А. Бабушкин, Л. М. Крыловая, Ж. физ. химии, 38, 2361, 1964.
9. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 458.
10. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
11. A. E. Martell, M. Calvin, The chemistry of the Metal chelate Compounds, N. Y., 1952.

УДК 661.728.82 : 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ЭТЕРИФИКАЦИИ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРЕДЕЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ

Н. П. Закурдаева, С. А. Миняйло, Е. К. Подгородецкий

Известно, что ацетат целлюлозы (АЦ) получают этерификацией целлюлозы двумя методами — в гомогенной или гетерогенной среде. По мнению Жербо [1], метод получения оказывает влияние на регулярность распределения свободных гидроксильных групп: в гомогенном АЦ гидроксильные группы располагаются более регулярно вдоль макромолекулы, а в гетерогенном они расположены локально. Вероятно, что различие в регулярности строения макромолекул этих двух видов АЦ может проявляться в свойствах их разбавленных и концентрированных растворов, а также в свойствах изделий, получаемых из этих продуктов.

Для выяснения влияния регулярности распределения ОН-групп на поведение макромолекул были исследованы разбавленные растворы АЦ в метиленхлориде и смесях метиленхлорида с метиловым спиртом.

Экспериментальная часть

Методами вискозиметрии и светорассеяния были исследованы растворы фракций гомогенного АЦ со степенью замещения $\gamma = 300$ и гетерогенного АЦ с $\gamma = 290$. Вязкость разбавленных растворов АЦ изучали в вискозиметре Оствальда при 20°. Растворителем служил тщательно очищенный метиленхлорид (т. кип. 40,4°, 760 мм, n_{D}^{20} 1,4250, ρ_{D}^{20} 1,3259). Характеристическую вязкость растворов определяли по четырем концентрациям полимера. Растворы более низких концентраций готовили объемным разбавлением из исходного с концентрацией $4,0 \cdot 10^{-3}$ г/мл.

На рис. 1 представлена зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c от концентрации c полимера в растворе для фракций гомогенного (а) и гетерогенного (б) АЦ.