

Таким образом, проведенные исследования показали, что изменения химической и субмикроскопической структуры глобул, наступившие в результате повышения pH латекса с карбоксилсодержащим полимером, обусловливают изменения свойств пленок: возрастает их прочность при деформации растяжения, падают относительные удлинения, увеличивается гидрофильность и уменьшается способность этих пленок набухать в бензоле.

## Выводы

Показано, что повышение pH латекса с карбоксилсодержащим полимером приводит к изменению химической и субмикроскопической структуры глобул. Последнее обусловливает увеличение физико-механических свойств латексных пленок.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт пленочных материалов  
и искусственной кожи

Поступила в редакцию  
6 II 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. Д. М. Сандомирский, Ю. Л. Марголина, Б. А. Догадкин, Л. С. Крохина, Коллоидн. ж., 20, 293, 1958.
2. Ю. Л. Марголина, М. Б. Генель, М. И. Шепелев, Б. Е. Кученюк, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 236.
3. Д. М. Сандомирский, М. К. Вдовченкова, Сб. Синтез латексов и их применение, Госхимиздат, 1961, стр. 176.
4. Р. И. Митяева, М. С. Монастырская, С. А. Павлов, Каучук и резина, 1963, № 3, 30.
5. М. С. Монастырская, К. А. Полякова, Т. А. Скорнякова, Г. И. Чернова, Изв. высш. учебн. завед., Технология легкой промышленности, 1966, № 2, 85.
6. В. С. Белокопытова, А. Е. Калинина, С. А. Павлов, Изв. высш. учебн. завед., Технология легкой промышленности, 1966, № 2, 78.
7. А. Б. Таубман, Г. С. Блыксон, Л. П. Янова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1964, № 1, 9.
8. Г. П. Браун, Химия и технология полимеров, 1959, № 3, 15; 1964, № 11, 43.
9. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белоновская, Каучук и резина, 1957, № 3, 11.
10. В. Л. Кузнецов, А. В. Лебедев, А. И. Еремеев, Каучук и резина, 1967, № 5, 6.
11. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 323.
12. H. L. Dinsmore, D. C. Smith, J. Analyt: Chem.: 20, 11, 1948.
13. Р. Хувинк, Химия и технология полимеров, изд-во «Химия», 1965.
14. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.

---

УДК 678.742:678.01:53

## УЛУЧШЕНИЕ АДГЕЗИИ ПОЛИОЛЕФИНОВ К МЕТАЛЛАМ

*Л. М. Виноградова, А. Я. Королев*

В работе [1] было впервые установлено, что фторопласт-4 и другие полимеры с низкой поверхностной энергией, плохо склеиваемые kleями на основе полимеров полярной природы, сами могут выступать в качестве адгезивов для металлов и других твердых материалов, если склеивание производится при температуре, превышающей температуру плавления или размягчения полимера. Недавно Шонхорн [2, 3] показал, что прочность склеивания алюминия и нержавеющей стали полиэтиленом может

быть несколько улучшена при образовании на их поверхности мономолекулярной пленки стеариновой кислоты. Последняя наносилась на поверхность образцов методом Лангмюра — Блоджетт.

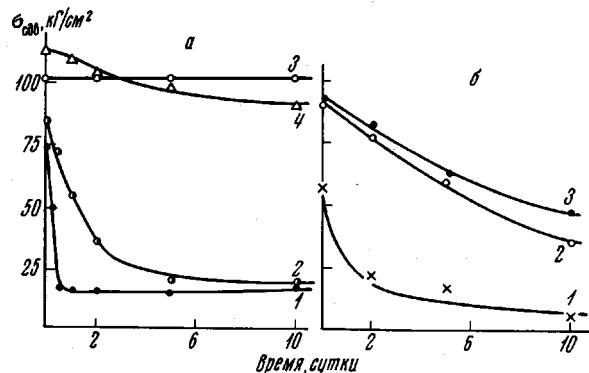
Нами разработан менее сложный и более эффективный метод образования монослоя жирных кислот, который наряду с повышением исходной прочности kleевых соединений из металла и полиэтилена существенно улучшает стабильность адгезии при действии воды.

Работу проводили на нержавеющей стали марки X18H9T, дуралюмине Д16АТВ и пленке полиэтилена высокого давления толщиной 100  $\mu\text{m}$ . В качестве жирных кислот использовали стеариновую и олеиновую кислоты. Нанесение монослоя производили погружением металлических образцов в 1%-ный раствор жирной кислоты в уайт-спирите, нагретый до 60°, или механо-химическим методом (полировка пастами, содержащими в своем составе абразив, уайт-спирит и соответствующую кислоту). При выборе оптимальных условий нанесения мономолекулярных пленок был применен метод радиоактивных индикаторов [4—6].

При обработке обоими методами на поверхности металла вначале образуется полимолекулярный слой жирной кислоты. При этом часть молекул, непосредственно прилегающих к поверхности металла, может хемосорбироваться с образованием поверхностных стеаратов. Другая же часть находится в адсорбированном состоянии [7]. Для увеличения степени химического модифицирования поверхности металла обработанные образцы выдерживали при 200° — 20 мин. Адсорбированные молекулы кислоты удаляли экстракцией образцов бензолом при 70° в течение 1 часа. После подобной обработки на поверхности металла остается ориентированный мономолекулярный слой хемосорбированных молекул жирной кислоты [5, 6].

Склейивание металлических образцов полиэтиленом проводили при 155° в течение 1 часа и давлении 2,3  $\text{kG}/\text{cm}^2$ . После охлаждения kleевых соединений определяли их прочность до и после воздействия воды. Приведенные в работе данные по прочности представляют собой средние величины из 10 параллельных определений.

Из результатов измерений (рисунок, а) видно, что нанесение пленки стеариновой кислоты приводит к увеличению прочности склейивания стали полиэтиленом на сдвиг в исходном состоянии на 10—15%, а олеиновой кислоты — на 37—54%. При испытании образцов, обработанных жирны-



Изменение прочности kleевых соединений: а — из нержавеющей стали и полиэтилена, б — дуралюмина и полиэтилена в зависимости от длительности воздействия воды и наличия предварительной химической обработки поверхности металла:

1 — металлы не обработаны (контроль); 2 — обработан раствором стеариновой кислоты; 3 — обработан олеиновой кислотой методом полировки; 4 — обработан раствором олеиновой кислоты

ми кислотами, наблюдается преимущественно когезионное разрушение kleевых соединений по полиэтилену, в то время как в случае исходных образцов преобладает отрыв полиэтилена от металла и частично происходит разрыв по самому полиэтилену.

Нанесение на металлы тонкого слоя кислоты значительно повышает стабильность адгезионных свойств kleевых соединений в условиях воздействия

вия на них воды. Особенно сильное влияние в этом направлении (см. рисунок, а) оказывают пленки олеиновой кислоты. При этом kleевые соединения сохраняют высокую исходную прочность даже после 10 суток пребывания в воде. Только после 30 суток выдержки этих образцов в воде прочность снижается до  $55 \text{ кГ/см}^2$ . При нанесении стеариновой кислоты стабилизация адгезионных свойств в условиях воздействия воды имеет место, однако в гораздо меньшей степени. Пленки олеиновой кислоты оказывают аналогичное действие и в системе полиэтилен — дуралюмин (рисунок, б).

Таким образом, нанесение мономолекулярной пленки олеиновой и стеариновой кислот на поверхность металлов способствует не только повышению исходной прочности kleевых соединений, но, что особенно важно, увеличению стабильности адгезионных свойств в условиях длительного воздействия воды. Полученные данные могут быть объяснены следующим образом. При нанесении слоя карбоновых кислот на поверхности металла образуются поверхностные солеобразные химические соединения, прочно связанные с субстратом. В процессе склеивания углеводородные радикалы жирных кислот проникают в расплавленный полиэтилен, обеспечивая после его затвердевания связь между металлом и полиэтиленом. С привитыми к поверхности металла насыщенными углеводородными радикалами стеариновой кислоты макромолекулы полиэтилена могут взаимодействовать преимущественно за счет одних дисперсионных сил. В случае же олеиновой кислоты при выбранном режиме склеивания ( $155^\circ$ , 1 час) в ней по месту двойных связей могут образоваться кислородсодержащие функциональные группы. В указанных условиях такие же группы возникают и в макромолекулах поверхностного слоя полиэтилена. Взаимодействие этих групп друг с другом должно привести к образованию более прочных связей между полимером и металлом, чем в случае применения стеариновой кислоты. Здесь могут проявиться более сильные межмолекулярные взаимодействия, а также образоваться химические связи за счет реакций кислородсодержащих групп или же процесса сополимеризации по месту двойных связей в подслое и полиэтилене. В макромолекулах последнего, как известно [8], содержится небольшое количество ненасыщенных двойных связей.

Склейивание металлов полиэтиленом под вакуумом, когда содержание кислорода сильно понижено, приводит к уменьшению прочности kleевых соединений в исходном состоянии и после действия воды. Это указывает на важную роль окислительных процессов, протекающих при склеивании в контакте с кислородом воздуха. Нанесение пленок олеиновой кислоты, согласно полученным данным, улучшает адгезию к изученным металлам и других термопластов (полипропилен, полистирол). В работе также установлено, что эффекты, описанные для мономолекулярных пленок олеиновой кислоты, наблюдаются и в случае линолевой и рицинолевой кислот.

Работа выполнена при участии Ф. К. Борисовой и З. А. Ефремовой.

## Выводы

1. Описаны простые методы образования хемосорбированных пленок стеариновой, олеиновой и других кислот на поверхности нержавеющей стали и дуралюмина, приводящие к повышению прочности склеивания металлов полиэтиленом.

2. Установлено, что подобное модифицирование поверхности металлов приводит к значительному увеличению стабильности адгезионных свойств kleевых соединений в условиях воздействия на них воды. Особенно сильное влияние в этом направлении оказывают молекулы олеиновой и других ненасыщенных кислот, способствующие образованию между полиэтиленом

и металлом сильных физических взаимодействий или даже химических связей.

3. Рассматривается механизм повышения стабильности адгезионных свойств в условиях воздействия на клеевые соединения воды.

Поступила в редакцию  
7 II 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Королев, В. И. Бек, Н. А. Гришин, Высокомолек. соед., 4, 1411, 1962.
2. Н. J. Schonhorn, J. Polymer Sci., A1, 2343, 3527, 1963;
3. Н. J. Schonhorn, J. Appl. Polymer Sci., 8, 355, 1964.
4. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Докл. АН СССР, 159, 865, 1964
5. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 177, 1338, 1967.
6. В. И. Спицын, А. Я. Королев, Л. М. Виноградова, И. М. Кулешов, Р. В. Артамонова, Докл. АН СССР, 178, 141, 1968.
7. E. Riedal, J. Tadayop, Proc. Roy. Soc., A225, 346, 1954.
8. Справочник по пластическим массам, под ред. М. И. Гарбара, М. С. Акутина, Н. М. Егорова, изд-во «Химия», 1967, стр. 10.

УДК 541.64:678.675

#### СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ В РАСТВОРЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ I ГРУППЫ

*А. А. Федоров, В. М. Савинов, Л. Б. Соколов,  
И. Г. Лукьяненко*

В настоящее время для синтеза высокомолекулярных термостойких полимеров, характеризующихся плохой растворимостью, начинает с успехом применяться метод поликонденсации в растворе с использованием двухкомпонентных растворителей — раствора неорганической соли в органическом растворителе амидного типа (*N,N*-диметилацетамид, *N*-метил-2-пирролидон и др.) [1—6].

Как было показано нами ранее [7], введение определенных количеств хлористого лития в *N,N*-диметилацетамид (ДМАА) позволяет получать жесткоцепные ароматические полиамиды с высоким молекулярным весом вследствие повышения растворяющей способности растворителя.

Анализируя данные о влиянии природы соли (как катиона, так и аниона) на растворимость ряда полимеров [8, 9], можно сделать вывод, что природа соли, по-видимому, должна оказывать существенное влияние на молекулярный вес жесткоцепного полимера, получаемого в двухкомпонентном растворителе, и что  $\text{LiCl}$  не должен являться единственной солью, которую можно использовать для синтеза ароматических плохо растворимых полiamидов.

Мы изучали влияние ряда солей металлов первой группы периодической системы ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) и  $\text{HCl}$  на молекулярный вес (вязкость) поли-*n*-фенилентерефталамида (поли-*n*-ФТА), получаемого при поликонденсации в ДМАА.

Влияние хлористого водорода, вводимого в растворитель в виде солянокислого ДМАА, изучали на примере синтеза полимера из *o*-толидина и дихлорангидрида терефталевой кислоты (ХАТК).

Солянокислый ДМАА получали барботированием газообразного  $\text{HCl}$  в свежеперегнанный ДМАА.

Методика синтеза полимеров, очистка мономеров, а также приготовление растворов солей в ДМАА были описаны ранее [7, 10]. *o*-Толидин (квалификации специальный) применяли без предварительной очистки.