

ся значительный разброс значений скоростей переноса. Можно предполагать, что в случае крупносферолитного строения сополимеров возможно наличие микротрещин, механизм переноса по которым обусловлен возникновением поверхностного или фазового потока [8]. Возможность переноса азотной кислоты через микротрещины в кристаллических фторполимерах отмечается также в работах [9, 10].

Выводы

1. Установлено, что скорость переноса концентрированной азотной кислоты через пленки сополимеров фторвинилидена с трифторхлорэтиленом и гексафторпропиленом характеризуется наличием максимума, соответствующего содержанию 80—85 мол. % фторвинилидена.

2. Наличие данного максимума обусловлено наложением зависимостей коэффициента диффузии от состава (увеличение гибкости цепных молекул) и фазового состояния сополимеров (развитие кристаллизации).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
20 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Гилинская, Г. А. Губай, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
2. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, Э. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
3. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова, Высокомолек. соед., 6, 1668, 1964.
4. A. W. Meyers, V. Tammela, V. Stannett, M. Szwarc, Mod. Plast., 37, 139, 1960.
5. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Г. Н. Михайлова, Каучук и резина, 1958, № 7, 11.
6. Ю. Е. Лобанов, А. Л. Штерензон, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 5, 42.
7. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 953, 1963.
8. З. П. Косовова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
9. F. H. Garner, S. R. Ellis, J. C. Gill, J. Appl. Chem., 6, 407, 1956.
10. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты, Госхимиздат, 1960.

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ

*И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град,
М. А. Коршунов*

Несмотря на расширяющееся применение разработанных в СССР сополимеров олигоэфирмалеинатов с олигоэфиракрилатами для получения стеклопластиков холодного отверждения, лакокрасочных покрытий и других полимерных материалов [1, 2], литературные данные об особенностях отверждения этих систем весьма скудны.

Нами экспериментально установлено, что с целью уменьшения времени гелеобразования сополимеров олигоэфирмалеинатов с олигоэфиракрилатом ТГМ-3 при иницировании реакции системой гидроперекись кумола + нафтенат кобальта в качестве соускорителей отверждения могут быть использованы аминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты, содержащие двойные связи, благодаря чему они также способны вступать в реакцию сополимеризации с полиэфирами [3].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что не все испытанные аминоэфирные способны играть роль такого рода соускорителей, поэтому нами было

сделано предположение о том, что каталитическая активность рассматриваемых тройных систем связана с возможностью комплексообразования обоих ускорителей, т. е. аминоэфира с солями кобальта.

В появившихся за последние годы литературных данных указывается на ускоряющее действие хелатных соединений меди и хрома с полиаминокарбонowymi кислотами при иницировании реакции эмульсионной полимеризации стирола перекисью водорода [4].

Ниже излагаются полученные результаты параллельного экспериментального изучения влияния аминоэфиров на процесс сополимеризации, а также спектрофотометрического исследования комплексообразования их с нафтенатом кобальта.

Экспериментальная часть

В работе использованы ненасыщенные третичные аминоалкиловые эфиры, полученные перэтирификацией метилметакрилата соответствующими аминспиртами [5, 6], содержащие от 0,05 до 0,1% гидрохинона в качестве ингибитора.

В табл. 1 приведены данные об использованных аминоэфирах.

Таблица 1

Важнейшие характеристики аминоэфиров

Аминоэфир	Т. кип., °С/мм.	d_4^{20}	n_D^{20}
β-(Диэтиламино)этилметакрилат (I)	89/9	0,9206	1,4445
1,3-Ди-(диметиламино)пропилметакрилат (II)	117/20	0,9239	1,7748
Триметакрилат триэтанолamina (III)	163/0,7	1,0762	1,4782

Таблица 2

Влияние аминоэфиров на отверждение связующего

Аминоэфир	Количество взятого аминоэфира, % к весу смолы	Время гелеобразования связующего, часы	Твердость по Бринеллю через 30 суток, кг/мм ²	Теплостойкость по Вика, °С	Пределы прочности литой смолы, кг/см ²	
					при сжатии	при изгибе
—	—	16	16,0	160	1300	860
I	1	3,5	16,7	176	1450	980
	2	2,0	16,8	—	—	—
II	1	3,25	16,5	175	—	—
III	2	15	29,0	171	1140	820
	10	10	26,4	154	1250	910

Перечисленные выше аминоэфиры были испытаны в качестве компонентов тройной иницирующей системы: гидроперекись кумола (4% от веса смолы) + нафтенат кобальта* (5% от веса смолы) + ненасыщенный аминоэфир, использованной для отверждения сополимера** полиэтиленгликольмалеинатфталата с диметакрилатом триэтиленгликоля. В табл. 2 приводятся некоторые из полученных данных.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что аминоэфиры I и II значительно ускоряют отверждение испытуемых образцов полэфирных смол гидроперекисью кумола в сочетании с нафтенатом кобальта, в то время как аминоэфир III такого действия не оказывает.

* Вязкий в виде 16%-ного раствора в стироле.

** Описанного в [2].

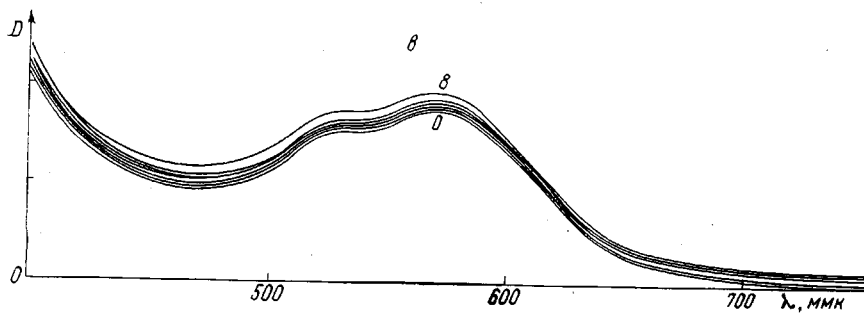
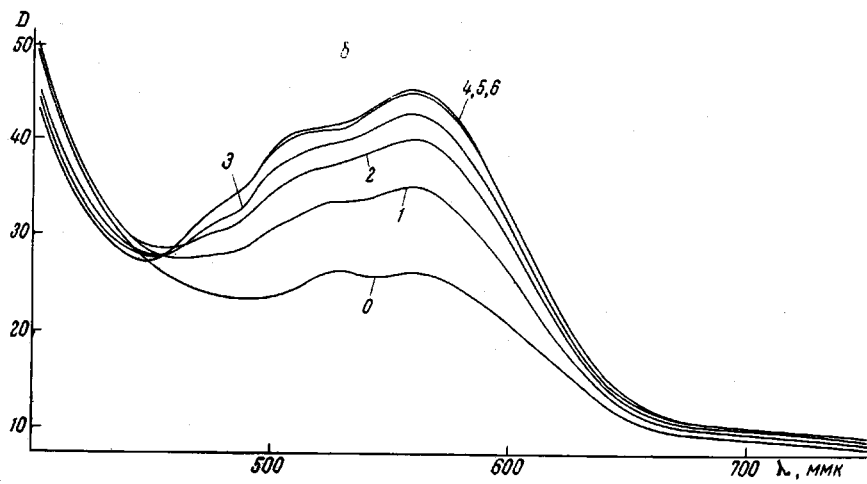
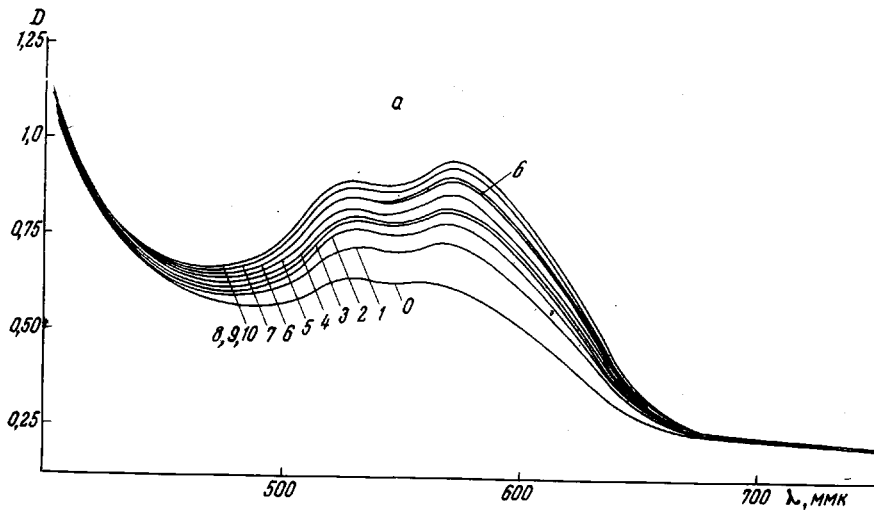


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от соотношения нафтената кобальта и аминоэфира:

а — диэтиламиноэтилметакрилата, *б* — бис-(диметил)-аминоизопропилметакрилата, *в* — триметакрилата триэтанолamina; цифры на кривых — количество добавленных порций аминоэфира

Спектрофотометрическое изучение комплексообразования исследуемых аминоксифи-ров с нафтенатом кобальта производили на регистрирующем спектрофотометре СФ-10 методом молярных отношений [7]. В работе были использованы 0,025 и 0,038 М раство-ры нафтената кобальта, полученного из технического асидола. Содержание Co^{2+} опре-деляли трилометрически [8]. В каждом опыте брали 20 мл бензольного раствора наф-

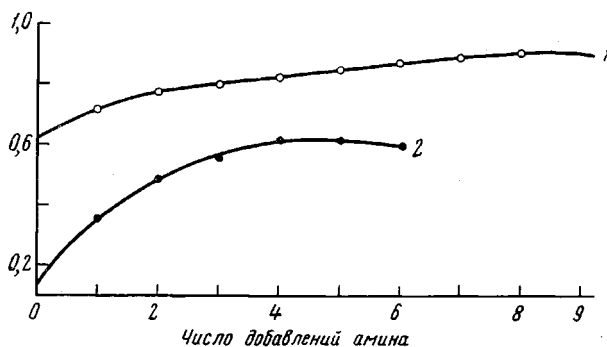


Рис. 2. Кривые насыщения:

1 — построена по кривым рис. 1, а; 2 — построена по кривым рис. 1, б

тената кобальта, к которым последовательно добавляли аминоксифир порциями по 0,03 или 0,04 мл. Толщина слоя в кювете составляла 5,06 мм. На рис. 1, а—в приведены полученные спектры, из которых видно, что в то время как при взаимодействии аминоксифи-ров I и II с солью кобальта происходит сдвиг максимума поглощения, никакого сдвига не наблюдается в опытах с аминоксифиром III. Это говорит о том, что нафтенат кобальта образует комплексные соединения с аминоксифирами I и II и не образует та-

Таблица 3

Результаты спектрофотометрического титрования по методу молярных отношений

Амино-ксифир	$m_{Co^{2+}}$	V, мл	m_A	$n = \frac{m_A}{m_{Co^{2+}}}$
I	0,00076	0,32	0,00159	2,09
	0,00054	0,24	0,00119	2,20
II	0,00054	0,12	0,00051	0,95
	0,00076	0,16	0,00070	0,92
III	0,00054	0,40	Изменения поглощения нафтената кобальта с увеличением количества приливаемого аминоксифира не наблюдается	
	0,00054	0,54		

Примечание. $m_{Co^{2+}}$ — количество г-атомов кобальта во взятом объеме раствора; V — объем прилитого аминоксифира до точки перелома кривой зависимости изменения оптической плотности от количества аминоксифира; m_A — количество прилитого аминоксифира, моли; n — стехиометрическое отношение комплексообразователя и адденда в комплексе.

ковых с аминоксифиром III. Также видно, что комплексообразование с аминоксифиром II, содержащим две аминогруппы, протекает значительно быстрее, чем с аминоксифиром I.

В табл. 3 приводятся полученные результаты спектрофотометрических опытов*. Каждое из приводимых значений является средним из 4—5 определений.

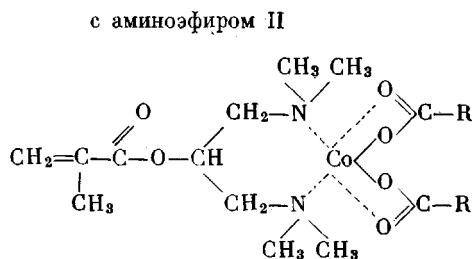
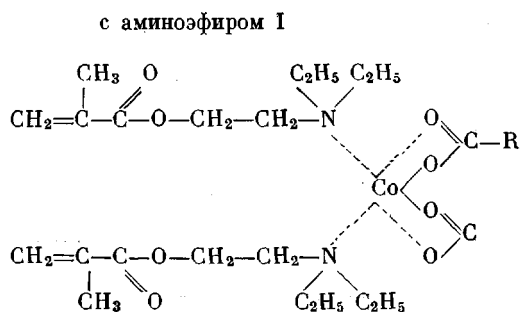
Обсуждение результатов

Результаты спектрофотометрического исследования поведения растворов нафтената кобальта показывают, что по мере прибавления к нему I

* В качестве примера для опытов, изображенных на рис. 1, а и б, приведены полученные результаты на рис. 2.

или II происходит сдвиг максимума поглощения в видимой области спектра, что указывает на образование окрашенных комплексных соединений. Определение состава образующихся комплексов методом мольных отношений позволяет сделать заключение о том, что соотношение хелатофорных аминоэфиров к комплексообразователю (нафтенату кобальта) для аминоэфира I и II составляет соответственно 2 и 1 моль аминоэфира: 1 атом Co^{2+} .

Отсюда можно предположить для описываемых хелатных комплексов следующие 2 формулы:



где R — радикал нафтеновой кислоты.

Сопоставление данных, полученных спектрофотометрически, с данными табл. 2 показывает, что комплексные соединения кобальта с аминоэфирами I и II являются более активными ускорителями реакции сополимеризации ненасыщенной полиэфирной смолы с олигоэфиракрилатом, чем сами соли кобальта.

Спектрофотометрическое исследование также показало, что аминоэфир III, не образующий комплексного соединения с Co^{2+} , не действует как активный соускоритель реакции сополимеризации полиэфирной смолы. Возможно, что поведение аминоэфира III объясняется пространственными трудностями, поскольку в этом соединении содержится три радикала аминоэфира.

Выводы

1. Спектрофотометрически показано, что аминоэфиры метакриловой кислоты образуют комплексные соединения с солями кобальта.

2. Комплексные соединения аминоэфиров метакриловой кислоты с солями кобальта являются более активными ускорителями реакции отверждения полиэфирных связующих гидроперекисью кумола по сравнению с самими солями кобальта.

Поступила в редакцию
22 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев. Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
2. И. М. Альшиц, Т. А. Аникина, А. А. Берлин, Н. М. Град и др., Ж. прикл. химии, 39, 2035, 1966.
3. И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град, Х. В. Цубина, М. А. Коршунов, Авт. свид. 197945; Бюлл. изобретений, 1967, № 13, 125; Пласт. массы, 1968, № 4, 17.
4. J. Bond, D. Hobson, J. Polymer Sci., A1, 2179, 2185, 1963.
5. М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, К. Н. Малкова, В. Э. Лазарянц, Н. А. Преображенский, Авт. свид. 189428; Бюлл. изобретений, 1966, № 24, 24.
6. М. А. Коршунов, Ф. Н. Боднарюк, А. М. Кутьин, Авт. свид. 193479; Бюлл. изобретений, 1967, № 7, 31.
7. В. В. Колычев, В. И. Парамонова, В кн. «Спектроскопические методы в химии комплексных соединений», под ред. В. М. Вдовенко, изд-во «Химгиз», 1964, стр. 63.
8. Р. И. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, Б. Я. Темкина, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1964, № 2, 138.

УДК 678.742:678.01:53

АДГЕЗИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА К МЕТАЛЛАМ

В. Я. Кабанов, Н. М. Казимирова

Разработка методов модификации полимеров с целью повышения их адгезии к металлам является актуальной задачей. Ранее [1, 2] нами сообщалось о получении привитых сополимеров полиэтилена (ПЭ) с полиглицидилметакрилатом (ПГМА) с повышенной адгезией к алюминию. Показана существенно важная роль в проявлении высокой адгезии топографических особенностей поверхности привитых сополимеров, которые можно регулировать, меняя условия радиационной прививки [3].

Цель работы — изучение склеивания привитого ПЭ с различными металлами и друг с другом. Установлено, что пленки ПЭ толщиной 0,36 мм и более, привитые с ПГМА, хорошо склеиваются под небольшим давлением на холоду с различными металлами: алюминием, сталью, титаном и медью. Процент прививки, при котором начинается хорошее склеивание, равен 30—40. Перед склеиванием поверхность металла тщательно очищали и обезжиривали. В этих условиях адгезия превышала когезионную прочность пленки из ПЭ. Нагревание пленки до 40—50° ускоряет процесс и повышает адгезию. Склеивание пленок друг с другом в данных условиях осуществить не удалось. При 10—13% прививки прочное склеивание ПЭ с металлами можно произвести только при выдерживании пленки ПЭ на металле под давлением при температуре 150—170°. В этом случае высокая адгезия достигается без использования клея. Поскольку привитый ПЭ с ПГМА содержит реакционноспособные эпоксидные группы, то можно с помощью обычных химических превращений эпоксидного кольца вводить в привитый ПЭ различные функциональные группы: —NO₂, —SH, —H₂PO₄ и т. д. [3]. Это может иметь значение для защиты металла от коррозии приклеенными пленками ПЭ с указанными функциональными группами.

Следует отметить, что величина адгезии очень сильно зависит от условий прививки. Привитый сополимер ПЭ с большим процентом прививки представляет собой сложную систему, которая состоит из чистого ПЭ, истинно привитого сополимера некоторого количества ПГМА привитого на собственные цепи. Состав системы существенно зависит от условий проведения радиационной прививки. Удовлетворительная адгезия достигается только при условии повышенной концентрации привитого сополимера в поверхностном слое, с одной стороны, и достаточно развитой поверхности