

4. Физико-механические свойства радиационно-отверженных соополимеров зависят от строения олигомерного блока олигоэфирогликоля и от концентрации полярных изоцианатных групп.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
1 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3007894, 1961; Chem. Abstrs, 56, 4957, 1962; Пат. США 3008917, 1961; Chem. Abstrs, 57, 2366, 1962.
2. С. И. Омельченко, В. Г. Матюшова, А. П. Соболева, Химическая промышленность Украины, 1968, № 5, 3.
3. Н. С. Beachell, C. P. Son. J. Polymer Sci., B1, 25, 1963.
4. Canad. Chem. Process, 48, 9, 1964; Экспресс-информация «Синтетические высокомолекулярные материалы», 1964, № 21, 288.
5. A. Davis, Makromolek. Chem., 66, 196, 1963.
6. H. Sobue, J. Tabata, H. Higashita, K. Oshima, J. Polymer Sci, C4, 943, 1964.

УДК 678.01:53

СТРУКТУРНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

А. И. Кислов, С. В. Якубович

В работах [1, 2] было показано, что процесс структурной пластификации лака винифлекс (поливинилформальэтилалевая и фенолформальдегидная смолы, взятые в соотношении 7 : 3) малыми добавками трикрезилфосфата (ТКФ) сопровождается параллельно протекающими дополнительными более глубокими химическими реакциями спшивки молекул поливинилформальэтилаля фенолформальдегидными мостиками, что проявляется в экстремальном характере зависимости температуры стеклования от количества пластификатора.

Тщательный химический анализ ТКФ показал, что в нем содержится меньше 0,02% свободной фосфорной кислоты, следовательно, дополнительные реакции спшивки не могут происходить по каталитическому механизму.

Методом электронной микроскопии было обнаружено, что исходный лак винифлекс имеет тенденцию к образованию сферолито- и дендрито-подобных структур, размеры которых достигают величины 4500—8500 Å (рисунок, а). С введением в лак трикрезилфосфата в количестве 0,03% от сухого остатка смолы надмолекулярные структуры, не изменяясь по форме, резко уменьшаются по величине (рисунок, б). Сферолитоподобные структуры уменьшают свои размеры в 6—10 раз.

Покрытия, содержащие 0,04% ТКФ, имеют уже совершенно другую надмолекулярную структуру не только по величине, но и по форме. Как видно из рисунка, в, наблюдается образование тонких фибрилл, длина которых достигает 12500 Å, а поперечный размер всего 300—320 Å.

Увеличение содержания ТКФ приводит к росту фибриллярных структур (рисунок, г и д). Таким образом процесс структурной пластификации сопровождается в лаке винифлекс разрушением сферолито- и дендрито-подобных и образованием фибриллярных структур. При определенной концентрации ТКФ это разрушение имеет максимальный характер (0,03—0,04% ТКФ).

Методом ИК-спектроскопии было показано, что наибольшая дополнительная спшивка поливинилформальэтилалевых молекул наблюдается в покрытиях, содержащих 0,03% ТКФ. Следовательно, структурная пластификация интенсифицирует реакцию между фенолформальдегидными и поливинилформальэтилалевыми молекулами.

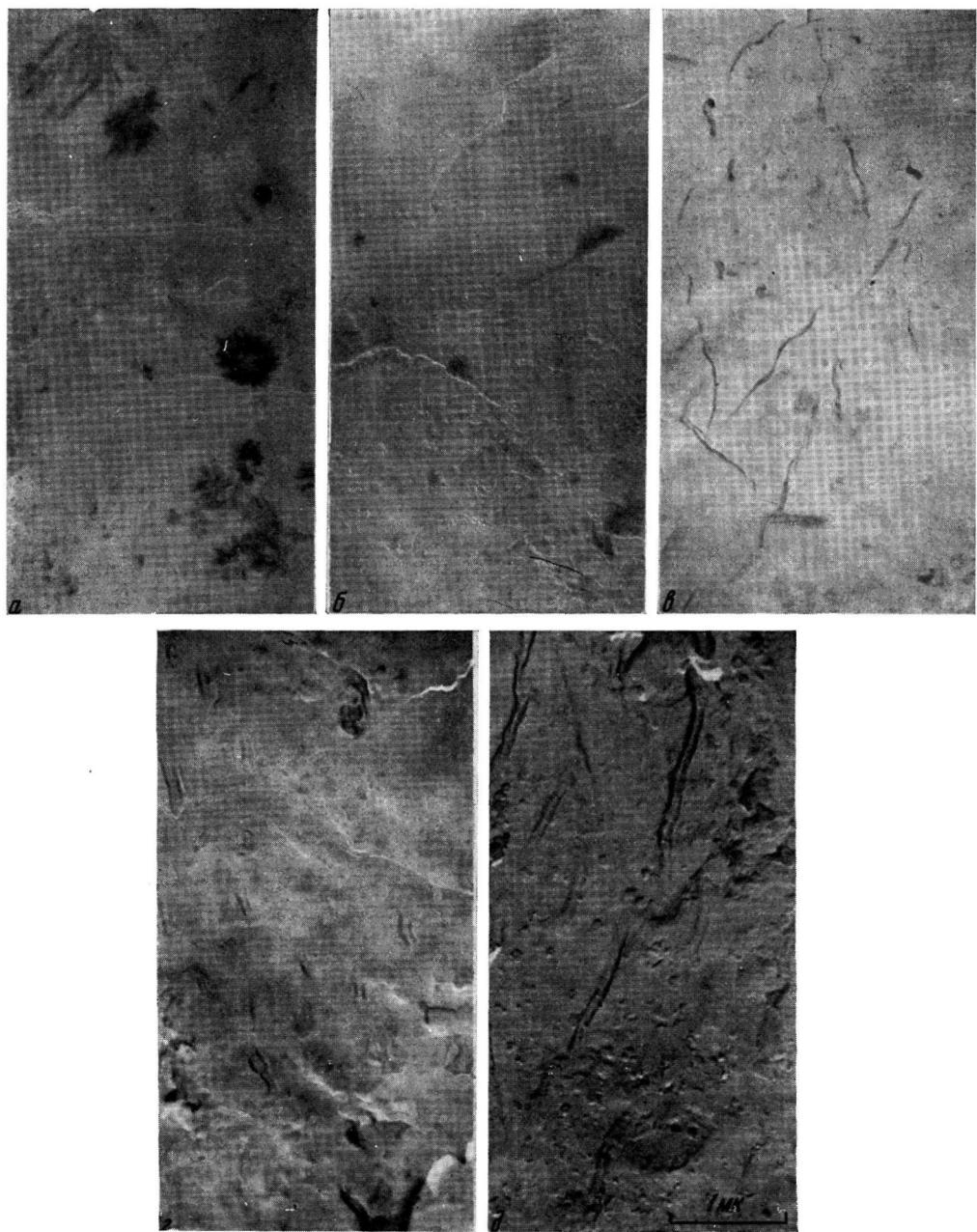


Рис. 1. Влияние введения структурного пластификатора на надмолекулярную структуру лака винифлекс:
 а — исходный лак винифлекс; б — винифлекс с 0,03; в — 0,04; г — 0,10; д — 0,20% ТКФ

Причина интенсификации заключается в следующем. В исходном лаке винифлекс, имеющем крупные сферилито- и дендритоподобные надмолекулярные структуры, большое количество гидроксильных групп как в поливинилформальдегидной смоле «заблокировано» внутри этих образований и не имеет возможности из-за стерических препятствий вступить в реакцию взаимодействия. Разрушение надмолекулярных структур при структурной пластификации и образование тонких фибрилл резко увеличивает их удельную поверхность и тем самым повышает вероятность химического взаимодействия между компонентами полимерной системы, т. е. интенсифицирует процесс спшивки.

Выводы

1. Установлено, что структурная пластификация лака винифлекс малыми добавками ТКФ сопровождается разрушением надмолекулярных структур. При определенной концентрации пластификатора наблюдается максимальное наиболее глубокое разрушение.

2. Процесс разрушения и изменения морфологии надмолекулярных структур интенсифицирует химические реакции между компонентами полимерной системы.

Научно-исследовательский институт
лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию
5 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Кислов, Н. Г. Дроздов, С. В. Якубович, А. В. Уваров, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 6, стр. 32.
2. А. И. Кислов, Н. Г. Дроздов, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 2, стр. 36.

УДК 66.095.26:678.740

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ СОЛЕЙ РТУТИ

Ю. В. Киссин, И. П. Белецкая

Отсутствие исчерпывающих данных о механизме инициирования катионной полимеризации винильных мономеров заставляет вести поиски модельных систем, в которых акты, связанные с образованием положительного заряда на атоме углерода, поддаются детальному изучению.

Известно, что в ряду металлоорганических соединений особое место занимают «квазикомплексные» ртутьоорганические соединения, получаемые в результате присоединения солей ртути к олефинам [1]. Широкое кинетическое исследование процесса окиси (метокси) меркурирования позволило заключить, что в общем случае этот процесс представляет собой электрофильное присоединение и осуществляется через стадию образования меркурииневого иона [1, 2]:

