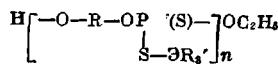


Олово- и свинецорганические полиалкиленгликольдитиофосфаты



Соединение, №	R	Э	Мол. вес исходного ПДТК	Содержание, %			
				Р		S	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено
I	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	Sn	730	8,76 8,92	8,15	15,56 15,72	15,96
II	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₃	Sn	1090	6,90 7,02	7,18	14,50 14,80	14,78
III *	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	Sn	770	5,85 5,90	5,65	11,64 12,03	11,68
IV	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	Pb	880	6,38 6,56	6,28	13,00 13,10	12,98
V	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ **	Pb	880	6,50 6,48	6,28	13,20 13,29	12,98
VI	(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₃	Pb	1090	6,20 6,13	5,98	13,01 12,74	12,28

* R' = C₄H₉; во всех остальных случаях R' = C₂H₅. Соединение III не плавится до 300°.

** Получено встречным синтезом.

Реакция аммониевой соли ПДТК с хлористым триэтилплюмбанием и бензойной кислотой в спиртовом растворе 10,6 г аммониевой соли ПДТК при перемешивании прикалывали 16 г хлористого триэтилплюмбана. Далее смесь нагревали 5 час. при 50–70°. Выделившийся хлористый аммоний отфильтровывали, спирт отгоняли в вакууме. Очистку продукта проводили аналогичным образом.

Выводы

1. При реакции полиалкиленгликольдитиофосфорных кислот с тетраалкилплюмбаниями и станнанами разрывается связь Э—С и образуются соответствующие полиалкиленгликоль-S-(триалкилстанил)(или плюмбиль)-дитиофосфаты.

2. Некоторые из синтезированных полиэфиров обладают фунгицидной активностью.

Казанский государственный
университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
2 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

- Д. А. Кочкин, И. Н. Азебаев, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, изд-во «Наука», 1969.
- П. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Высокомолек. соед., 6, 741, 1964.

УДК 541.64:532.77:620.170.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ НА АДГЕЗИЮ ЭЛАСТОМЕРОВ К ПОЛИМЕРНЫМ СУБСТРАТАМ

Ю. Д. Купцов, Ю. С. Малошук, С. С. Волоцкий

Было показано, что максимальная адгезионная прочность между адгезивом и полимерным субстратом достигается в том случае, когда их параметры растворимости близки по величине [1]. Известно также, что адгезия эластомеров к пленкообразующим субстратам зависит от параметра совместимости полимеров β [2, 3]. Предлагаемая работа ставит своей

задачей продолжение и углубление исследований в этом направлении. Был расширен круг исследуемых объектов в основном за счет субстратов. Существенно новым явилось то, что эластомеры приводили в контакт с субстратами при различных температурах, поскольку известно, что температура дублирования полимеров может значительно влиять на величину адгезии. Это дало возможность учесть влияние на адгезию не только фактора совместимости, но и изменения подвижности молекулярных цепей полимеров при образовании адгезионного соединения.

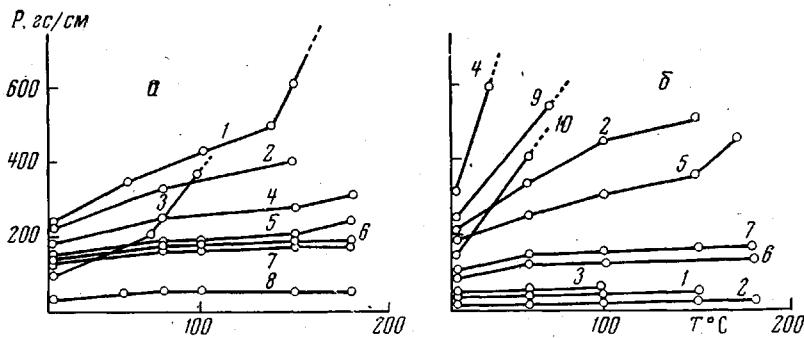


Рис. 1. Зависимость расслаивающего усилия системы ПИБ-200 (а) и СКН-40 (б) — субстрат от температуры изготовления адгезионного соединения:

1 — ПП, 2 — ПС, 3 — ПЭ, 4 — ПК, 5 — ПЭТФ, 6 — ТАЦ, 7 — ГЦ, 8 — ПТФЭ,
9 — ПММА, 10 — ПУ

Для изучения влияния совместимости полимеров на адгезию были взяты пленки неполярного эластомера полизобутилена ПИБ-200 и полярного бутадиенитрильного эластомера СКН-40. В качестве субстратов использовали пленки жесткоцепных полимеров, имеющих разные по величине параметры растворимости. Ниже приведен перечень исследуемых полимеров и их параметры растворимости δ ($\text{кал}/\text{см}^3$)^{1/4}, заимствованные из работ [4, 5]: ПИБ-200 — 8,05; СКН-40 — 9,83; политетрафторэтилен (ПТФЭ) — 6,20; полистилен (ПЭ) — 7,70—7,90, среднее 7,80; полипропилен (ПП) — 7,90; полистирол (ПС) — 9,10; полиметилметакрилат (ПММА) — 9,40; поликарбонат (ПК) — 9,50; полиуретан (ПУ) — 10,0; полиэтилентерефталат (ПЭТФ) — 10,70; триацетилцеллюлоза (ТАЦ) — 13,60; гидратцеллюлоза (ГЦ) — 15,65.

Дублирование пленок эластомеров с пленками субстратов проводили в интервале температур от 20 до 180° под прессом. Время, необходимое для прогрева адгезионного соединения, составляло 20 мин. Характеристикой адгезионной прочности приведенных в контакт пленок полимеров служило расслаивающее усилие, которое определяли на универсальной разрывной машине РУМ-62 при скорости раздвижения зажимов 200 $\text{мм}/\text{мин}$. Расслаивающее усилие определяли при комнатной температуре.

Интересно проследить ход кривых расслаивающих усилий для адгезионных пар эластомеров СКН-40, ПИБ-200 и различных субстратов в зависимости от температуры изготовления адгезионных соединений. Кривые на рис. 1 показывают, что увеличение температуры дублирования в большей степени сказывается на росте адгезии более совместимых полимеров, имеющих близкие параметры растворимости (ПИБ-200 и ПП, ПЭ, ПС на рис. 1, а; СКН-40 и ПК, ПММА, ПУ, ПС, ПЭТФ на рис. 1, б). По-видимому, увеличение подвижности молекулярных цепей субстрата с повышением температуры способствует в случае совместимых полимеров увеличению глубины диффузии эластомера в субстрат. Повышение температуры прогрева адгезионных соединений эластомера ПИБ-200 с полипропиленом ведет к росту адгезии вплоть до когезионного разрушения.

(Когезионный характер разрушения на рисунках обозначен пунктирной линией.) Из данных рис. 1, б следует, что адгезионная связь СКН-40 с субстратами ПК, ПММА, ПУ, имеющими параметры растворимости, близкие по величине к параметру растворимости взятого эластомера, имеет высокую прочность. Когезионное разрушение для этих полимеров начинается уже при сравнительно невысокой температуре прогрева адгезионных соединений. Для плохо совместимых полимеров, относительно далеко отстоящих друг от друга по величинам параметров растворимости (ПИБ-200 и ПЭТФ, ТАЦ, ГЦ, ПТФЭ на рис. 1, а, а также СКН-40 и ГЦ, ТАЦ, ПЭ, ПП, ПТФЭ на рис. 1, б), увеличение подвижности молекулярных цепей субстрата при нагревании не может привести к интенсификации процессов диффузии вследствие плохой совместимости эластомеров с субстратами. Незначительное увеличение адгезии полимеров при нагревании до 70—80° можно отнести за счет увеличения площади истинного контакта между полимерами в результате уменьшения вязкости эластомеров. Постоянные значения расслаивающих усилий для этих пар полимеров выше 70—80° указывают на достижение предельно возможного контакта между адгезивом и субстратом.

Как известно, рельеф поверхности субстрата и реологические процессы при образовании адгезионного соединения могут влиять на полноту контакта и в конечном итоге на адгезию. Для учета влияния рельефа субстратов на адгезию к ним эластомеров для всех используемых субстратов снимались профилограммы поверхностей. Профилограммы снимали на приборе «Профилограф-профилометр» завода «Калибр», модель 201. На рис. 2 приведены наиболее характерные профилограммы поверхностей исследуемых субстратов.

Профилограммы пленок субстратов, которые имеют зеркальные поверхности, представляют собой практически прямые линии. К ним относятся ПС, ПММА, ПК, ПЭТФ, ТАЦ, ГЦ. Отдельную группу представляют пленки субстратов ПЭ, ПП и ПТФЭ, имеющие значительно более развитые поверхности. Рассмотрим, в какой степени рельеф поверхности пленки субстрата может влиять на адгезию. Из рис. 1, а видно, что адгезия ПИБ-200 к полипропилену намного выше, чем к политетрафторэтилену, хотя пленки обоих субстратов имеют сравнимые профили поверхности (рис. 2). В то же время, значения расслаивающих усилий

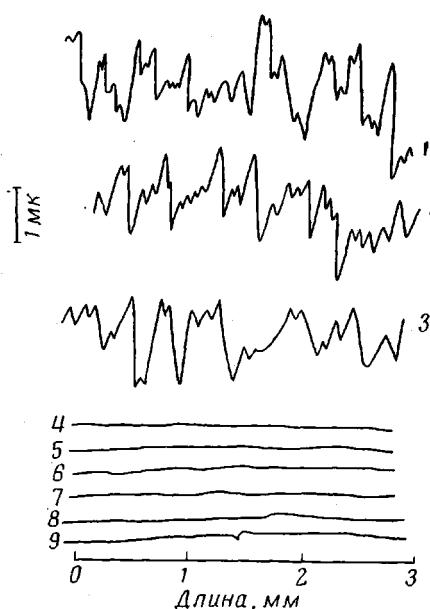


Рис. 2. Профилограммы поверхностей полимеров:

1 — ПТФЭ, 2 — ПЭ, 3 — ПП, 4 — ПС, 5 — ПММА, 6 — ПК, 7 — ПЭТФ, 8 — ТАЦ, 9 — ГЦ

для ПС выше, чем для ПТФЭ, несмотря на более развитую поверхность последнего. Как следует из рис. 1, б, СКН-40 дает наименьшую прочность связи с ПЭ, ПП и ПТФЭ, которые имеют наиболее развитый рельеф. Адгезия СКН-40 к пленкам субстратов, имеющих одинаковую гладкость поверхности, различается по величине в значительной мере. Практически прямолинейный характер зависимости расслаивающих усилий для СКН-40 и ПЭ, ПП, ПТФЭ выше 80° говорит о незначительной роли реологических процессов в данном случае. Таким образом, приведенные примеры свидетельствуют о решающей роли совместимости для получения высокой адгезии между эластомерами и полимерными субстратами. С целью ил-

люстрации роли совместимости для адгезии на рис. 3 приводятся кривые, показывающие влияние параметра растворимости полимеров на адгезию эластомеров к различным полимерным субстратам. При оценке совместимости исходили из близости параметров растворимости полимеров: чем ближе параметры растворимости, тем более совместимы полимеры. Значения расслаивающих усилий даны для температур дублирования полимеров 80 и 150°, что позволяет установить влияние на адгезию температуры прогрева адгезионных соединений. Пунктирные линии на рис. 3 соответствуют параметру растворимости эластомера; точками со стрелкой обозначается когезионное разрушение соединений. Как видно из рис. 3, повышение температуры от 80 до 150° почти не влияет на адгезию плохо совместимых полимеров (ПИБ-200 с ПТФЭ, ПЭТФ, ТАЦ, ГЦ на рис.

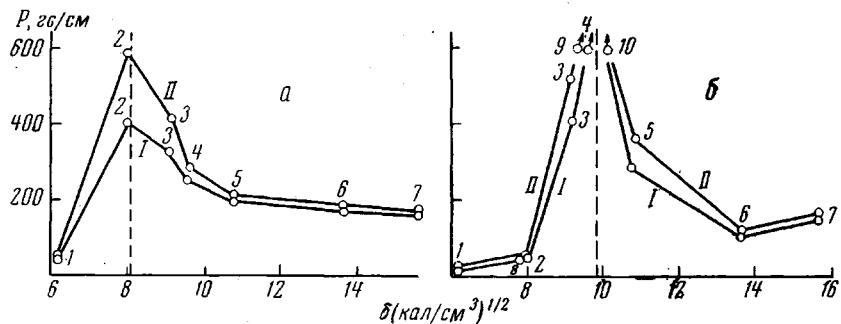


Рис. 3. Зависимость расслаивающего усилия системы ПИБ-200 (а) и СКН-40 (б) — субстрат от параметра растворимости субстрата; температура дублирования 80 (I) и 150° (II):

1 — ПТФЭ, 2 — ПП, 3 — ПС, 4 — ПК, 5 — ПЭТФ, 6 — ТАЦ, 7 — ГЦ, 8 — ПЭ, 9 — ПММА, 10 — ПУ

3, а, а также СКН-40 с ПТФЭ, ПЭ, ПП, ТАЦ и ГЦ на рис. 3, б). По-видимому, адгезия этих пар полимеров обусловлена, в основном, молекулярным взаимодействием по первоначальной границе контакта. Небольшие изменения адгезии ПИБ-200 к ПС и ПК, а также СКН-40 к ПС и ПЭТФ можно объяснить локальной или сегментальной диффузией эластомера в субстрат и более плотной молекулярной упаковкой полимеров на границе раздела. Для таких пар, как СКН-40 и ПММА, ПК и ПУ совместимость полимеров является решающим фактором для высокой адгезии. Повышение температуры при дублировании для этих полимеров необходимо главным образом для установления полноты контакта. Общий характер кривых на рис. 3 говорит о явно выраженной тенденции полимеров к увеличению адгезии при улучшении их совместимости.

Выводы

1. Исследование влияния температуры дублирования эластомеров полизобутилена (ПИБ-200) и полибутиадиенитрила (СКН-40) к субстратам, имеющим различные параметры растворимости, показало, что повышение температуры дублирования эластомеров и субстратов в большей степени сказывается на росте адгезии более совместимых полимеров.

2. Изучение влияния плотностей когезионной энергии эластомеров и субстратов на адгезию показало, что влияние совместимости полимеров на адгезию проявляется главным образом для пар полимеров, имеющих сравнительно близкие параметры растворимости.

3. Отсутствие корреляции между шероховатостью пленок субстрата и адгезией к ним ПИБ-200 и СКН-40 указывает на то, что в исследованных

системах и условиях влияние шероховатости поверхности подавляется влиянием химической природы поверхности, а реологические процессы не влияют существенно на адгезионную прочность.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
3 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Juengar, D. E. Erickson, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2311, 1967.
2. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова, Н. Л. Гаретовская, С. С. Воюцкий, Каучук и резина, 1968, № 11, 25.
3. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова, Н. Л. Гаретовская, С. С. Воюцкий, Изв. ВУЗов, Химия и химич. технология, 12, 1126, 1969.
4. А. Г. Шварц, Г. М. Ронкин. Пластики и синтетические смолы в резиновых смесях, серия «Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий», ЦНИИТЭнефтехим, 1968.
5. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1957.

УДК 541.64:543.422.23

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДЕ

Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов,
М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова

Среди новых термостойких полимеров важное место принадлежит полиимидаам, обладающим целым комплексом уникальных свойств [1, 2]. С целью обнаружения температурных областей протекания релаксационных процессов и сопоставления данных о молекулярной подвижности с высокими прочностными показателями полиимидов рядом методов, в основном динамическим механическим и диэлектрическим [2], исследовали молекулярное движение в этих циклоценных полимерах. Задачей данной работы является изучение полипиромеллитимида методом ЯМР широких линий.

Экспериментальная часть

Объектами изучения были: 1) образцы пленки полиамидокислоты (ПАК) на основе пиромеллитового диангидрида и 4,4'-диамино-

Рис. 1. Датчик к спектрометру для съемки спектров ЯМР при высокой температуре:

1 — медный корпус 170 × 60 × 38 мм, 2 — кварцевая труба диаметром 28/24 мм, 3 — кварцевые трубы диаметром 6/5 мм, 4 — никромовая нагревательная спираль, 5 — кварцевая ампула с образцом диаметром 9 мм, 6 — асбестовая теплоизоляция, 7 — высокочастотная катушка, 18 витков платиновой проволоки диаметром 1 мм, 8 — подставка из кварца, 9 — термопара хромель-копель, 10 — медные трубы для охлаждающей воды, 11 — вывод высокочастотной катушки, 12 — экран, 13 — коаксиальная подводка к автодинному генератору

