

формулой как для карбинольного и эпоксидного клеев, подчиняющихся экспоненциальному закону нарастания вязкости, так и для полиэфирных, у которых кривая возрастания вязкости лежит на рис. 1 между кривыми *a* и *b*. Среднее расхождение между опытными и вычисленными значениями составляет при толщинах от 10 до 60 мк около 15%, а при толщинах от 1 до 10 мк — около 25%. Таким образом, отношение η_0/τ_0 является хорошей характеристикой реологических свойств клея.

Из формулы (5) следует, что при постоянной удельной нагрузке толщина слоя клея должна зависеть от размеров склеиваемых деталей. В частности, для дисков она должна быть пропорциональной диаметру. Эксперименты подтверждают такую зависимость (рис. 3). Это явление необходимо учитывать на практике. Например, если удвоить размеры склеиваемых поверхностей, сохранив их конфигурацию, то для достижения прежней толщины слоя удельную нагрузку следует увеличить вчетверо, а полную нагрузку — в 16 раз.

В заключение автор благодарит за полезные советы Е. М. Мартынову.

Выводы

1. Процесс формирования клеевого шва рассмотрен с точки зрения гидродинамики вязкой жидкости. Выведена зависимость толщины слоя клея от его реологических свойств, размеров склеиваемых поверхностей и приложенной нагрузки.

2. Реологические свойства клея характеризуются отношением исходной вязкости к «времени загустевания» (времени возрастания вязкости в *e* раз).

3. Для карбинольного, эпоксидного и полиэфирных клеев, полимеризующихся без нагревания, получены экспериментальные данные, удовлетворительно согласующиеся с теорией.

4. Установлено, что при постоянной удельной нагрузке толщина слоя клея существенно зависит от размеров склеиваемых поверхностей.

Поступила в редакцию
4 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, изд-во «Химия», 1968, стр. 55.
2. Н. А. Слэзкин, Динамика вязкой несжимаемой жидкости, Гостехиздат, 1955, стр. 200.
3. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. IV, Гостехиздат, 1951, стр. 310.
4. Клей оптические, ГОСТ 14887-69.

УДК 541.64 : 546.711

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА

А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шibalович

Известно, что сополимеризация реакционноспособных мономеров, таких как стирол, метилметакрилат (ММА), алкилакрилаты, акрилонитрил и др. с винилацетатом (ВА) в присутствии обычных радикальных инициаторов (перекись бензоила (ПБ), динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)) затруднена и позволяет получать продукты лишь с малым содержанием ВА. При исследовании сополимеризации стирола с ВА в

присутствии триацетилацетоната Mn(ТАМ) [1, 2] удалось получить сополимеры, обогащенные ВА до 30 мол. %. При этом вычисленные константы сополимеризации существенно отличаются от соответствующих величин, полученных при проведении процесса в присутствии обычных радикальных инициаторов. В основном, ацетилацетонаты металлов относятся к высокотемпературным катализаторам и это, естественно, снижает

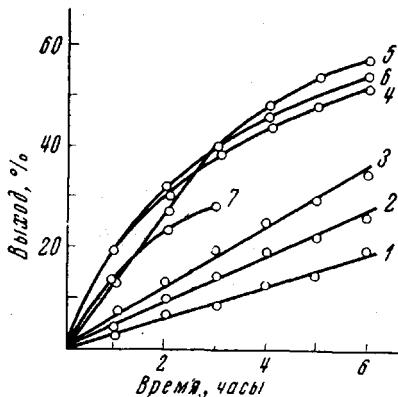


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера при 60° от времени реакции при MMA : BA = 1 : 1, ПБ = ТАМ = 0,5 вес. % от суммы мономеров:

1 — ПБ; 2 — ТАМ; 3 — ТАМ + CCl₄; 4 — ТАМ + + CF₃COOH; 5 — ТАМ + CH₃COOH; 6 — ТАМ + + CH₃OH; 7 — ТАМ + CH₃CH₂CH₂OH

Рис. 2. Логарифмическая зависимость скорости сополимеризации от концентрации ТАМ и CF₃COOH при 80°; MMA : BA = 1 : 1:

1 — [ТАМ] = 0,003—0,03; [CF₃COOH] = 0,030 моль/л; 2 — [CF₃COOH] = 0,004—0,016; ТАМ = 0,013 моль/л

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера при 80° от мольного отношения ТАМ / / CF₃COOH; MMA : BA = 1 : 1; время — 30 мин.

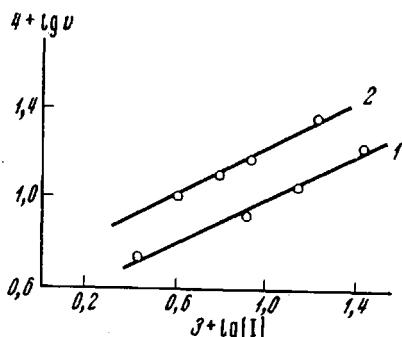


Рис. 2

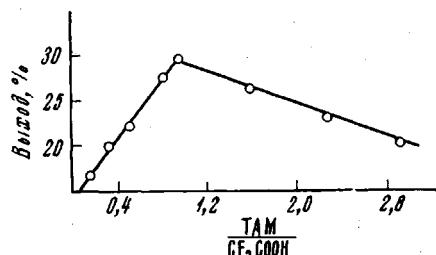


Рис. 3

область их применения. Активация металлохелатов органическими спиртами и кислотами явилась наиболее эффективной [3, 4]. Значительный интерес представляет проведение сополимеризации мономеров в присутствии ТАМ, модифицированного трифторуксусной кислотой. В связи с отсутствием данных по сополимеризации ВА с MMA в присутствии диацетилацетонаттрифторацетата Mn(III) было предпринято настоящее исследование.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. ВА после очистки по методике [2] имел следующие физические константы: т. кип. 72,8°, n_D^{20} 1,3958. MMA после отмыки от ингибитора, сушки над цеолитом марки 4А и двукратной перегонки имел т. кип. 100,1°, n_D^{20} 1,4160. Чистоту мономеров проверяли хроматографически. Ацетилацетонат Mn(III) (ТАМ) синтезировали и очищали по методике [5]. Трифторуксусную кислоту марки ч. перед употреблением перегоняли, т. кип. 72,3°, n_D^{20} 1,2850.

Методика эксперимента. Сополимеризацию проводили в массе по методике [2]. Состав сополимеров рассчитывали из данных содержания винилацетатных звеньев в сополимере [6].

Результаты и их обсуждение

С целью изучения влияния различных добавок на скорость процесса сополимеризации MMA и ВА была проведена сравнительная сополимеризация указанных мономеров при мольном соотношении 1:1 и 60° в присутствии перекиси бензоила, ТАМ и некоторых органических соединений в системе с ТАМ. Результаты опытов, представленные на рис. 1, показывают, что добавление алифатических кислот (CH_3COOH , CF_3COOH) и спиртов (CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), взятых в равных весовых количествах

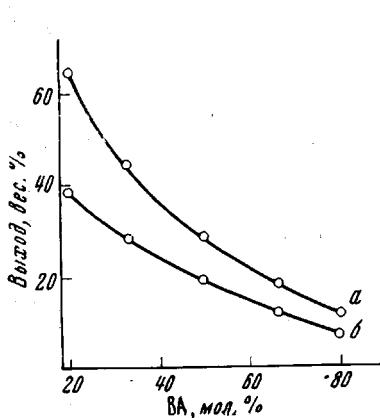


Рис. 4. Зависимость выхода сополимера от температуры реакции и содержания ВА в исходной смеси; ТАМ — 0,013; CF_3COOH — 0,013 моль/л; время — 1 час, 80 (a), 60° (б)

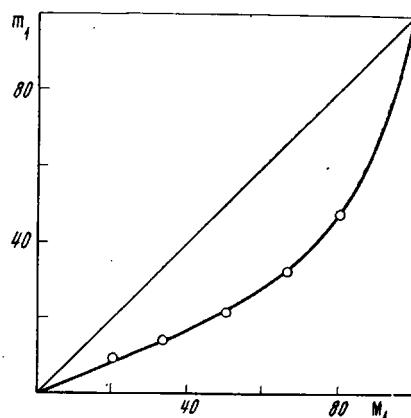


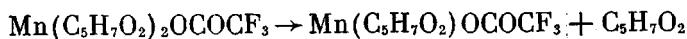
Рис. 5. Кривая состава сополимера MMA — ВА, M_1 — содержание ВА в исходной смеси; m_1 — содержание ВА в сополимере, мол. %.

с ТАМ, приводят к значительному ускорению процесса сополимеризации по сравнению с ПБ и ТАМ. Добавление CCl_4 не оказывает существенного влияния на ход процесса. Изучение кинетических закономерностей процесса сополимеризации выбранных мономеров проводили на системе ТАМ — CF_3COOH . На основании изучения логарифмической зависимости скорости процесса сополимеризации от концентрации ТАМ и CF_3COOH (рис. 2) было установлено, что при постоянном количестве кислоты скорость сополимеризации мономеров пропорциональна концентрации ТАМ в степени 0,5. Кинетический порядок реакции по кислоте также равен 0,5 в исследованных пределах концентраций (0,004 — 0,016 моль/л) при постоянном количестве ТАМ в смеси. Это указывает на эквимолярное взаимодействие ТАМ и CF_3COOH в процессе сополимеризации, которое подтверждается также данными рис. 3 — наибольший выход сополимера наблюдается в присутствии эквимолярных количеств ТАМ и CF_3COOH . При смешении эквимолярных количеств ТАМ и CF_3COOH в результате обменной реакции по схеме



образуется кристаллический осадок зеленого цвета. Элементарный анализ этого осадка указывает на соединение $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{OCOCF}_3$, которое является истинным инициатором реакции полимеризации. Диацетилато-натрийтрафторацетат (ДААФ) Mn(III) является менее стабильным комплексом по сравнению с исходным ТАМ. Температура его термического разложения составляет $\sim 100^\circ$, а для ТАМ — 172° [5]. Наличие сильной электроотрицательной группы CF_3 в кислотном лиганде, вероятно, приводит

к смещению электронной плотности в сторону кислотного лиганда и упрочнению связи Mn — кислотный лиганд. При этом связь Mn с ацетилацетонатными лигандами ослабевают, комплекс становится менее стабильным, и распад его происходит по схеме с выделением ацетилацетонатного радикала



В этом случае, так же как и при распаде, как было показано нами ранее в [7], наблюдается переход Mn(III) в Mn(II), а скорость процесса в значительной мере определяется строением мономера, участвующего в образовании активного промежуточного комплекса. Зависимость выхода сополимера от температуры реакции и состава исходной смеси мономеров при 60 и 80° (рис. 4) показывает, что процесс сополимеризации идет с высокой скоростью

Константы сополимеризации метилметакрилата M_1 и винилацетата M_2

Инициатор	Температура, °C	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 \cdot r_2$	Литература
ПБ	60	20	0,015	0,05	0,30	[6]
TAM	80	2,75	0,10	0,36	0,28	[2]
TAM + CF ₃ COOH	80	2,80	0,12	0,36	0,34	

ростью, зависящей от состава исходной смеси мономеров. Увеличение ВА в смеси снижает выход сополимера. Экспериментальная кривая состава сополимера (рис. 5) указывает на то, что при любом исходном соотношении мономеров сополимер всегда обогащен более активным мономером — MMA. Общая энергия активации процесса, вычисленная на основании измерения скоростей сополимеризации при 60, 70 и 80°, составляет 16 ккал/моль, что находится в пределах, характерных для радикальных процессов. Относительные реакционные активности данной пары мономеров, вычисленные графическим методом по интегральному уравнению Майо и Льюиса [8], имели следующие значения: $r_1 = 2,88 \pm 0,1$ (ММА) и $r_2 = 0,14 \pm 0,01$ (ВА). При использовании аналитического метода расчета констант по Файнеману и Россу [9] с применением метода наименьших квадратов $r_1 = 2,72 \pm 0,03$ (ММА) и $r_2 = 0,1 \pm 0,01$ (ВА). Из таблицы видно, что в присутствии хелата Mn наблюдается значительное изменение констант сополимеризации выбранной пары мономеров. Ранее было показано [7], что наиболее чувствительным к изменению активности в присутствии ТАМ является ВА. Возможное образование активного комплекса между металлохелатом и ВА как по карбонильной группе, так и по двойной связи приводит к перераспределению электронной плотности и, вследствие этого, к активации мономера. Близкие по значению константы сополимеризации, полученные в присутствии систем ТАМ и ТАМ + CF₃COOH, указывают на преобладающее участие в активации атома металла.

Внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулярной цепи, рассчитанное по методу [10], показывает, что сополимер MMA — ВА, полученный в присутствии ТАМ + CF₃COOH более обогащен ВА (звенья MMA, состоящие из 2—12 мономерных единиц, отделены друг от друга одной мономерной единицей ВА), чем тот же сополимер, полученный в присутствии ПБ.

Выходы

1. Впервые изучена реакция сополимеризации метилметакрилата (ММА) с винилацетатом (ВА) в присутствии триацетилацетоната марганца (ТАМ) и трифторуксусной кислоты, показавшая, что скорость процес-

са пропорциональна концентрации инициатора в степени 0,5, что характерно для радикальных процессов.

2. Относительные активности MMA и ВА в присутствии ТАМ и трифторуксусной кислоты ($r_1 = 2,8$ (MMA) и $r_2 = 0,12$ (ВА)) значительно изменились по сравнению с константами, полученными из данных по сополимеризации этих мономеров в присутствии обычных радикальных инициаторов.

3. Найдено, что в результате обменной реакции между ТАМ и трифторуксусной кислотой образуется новый комплекс — диацетилацетонаттрифторацетат марганца (III).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
5 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Kastning, H. Naarmann, H. Reis, Ch. Berding, Angew. Chemie, **77**, 322, 1965.
2. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Т. А. Няпки, Высокомолек. соед. **A10**, 1806, 1968.
3. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, М. Э. Розенберг, В. Громов, Авт. свид. 231802, 1968, Бюлл. изобретений, 1968, № 36, 87.
4. Ю. В. Коршак, Т. И. Бевза, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., **B11**, 794, 1969.
5. G. H. Gartledge, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 4416, 1951.
6. F. R. Mayo, C. Walling, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 1523, 1948.
7. А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, Н. И. Дувакина, Е. Д. Андреева, Высокомолек. соед., **B11**, 844, 1969.
8. F. R. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 1594, 1944.
9. F. Fineappel, S. D. Ross, J. Polymer Sci., **5**, 259, 1950.
10. Л. Гиндин, А. Абкин, С. Медведев, Ж. физ. химии, **21**, 1269, 1947; Докл. АН СССР, **56**, 177, 1947.

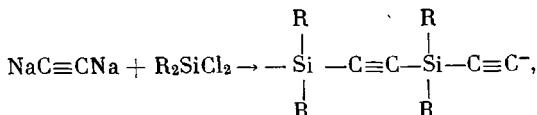
УДК 541.64 : 542.952/954

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИСИЛАЦЕТИЛЕНОВ

*Я. М. Паушкин, А. Ф. Лунин, В. Н. Шумов,
Л. Л. Васильева*

Впервые кремнийорганические полимеры с тройными связями в цепи были получены взаимодействием Na-ацетиленидов бисацетиленов и димагнийдигалоидами производными кремнийорганических соединений [1—3].

В настоящей работе проведены исследования ранее предложенного [4] метода синтеза кремнийорганических полимеров с ацетиленовыми группировками в цепи (полисилацетиленов)



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; CH_3 ; $\text{CH}=\text{CH}_2$.

Полисилацетилены получали при $200-290^\circ$ в инертном растворителе (гексадекане) в токе аргона; время реакции 5—10 час. Были использованы различные дигалоидные производные кремния: диметил-, метилфенил-, дифенил-, метилвинил-, фенилвинилдихлорсиланы. Динатрияацетиленид получали по методике [5].