

ней критической температурой смешения, обусловленной разрушением межмолекулярных водородных связей полимер — растворитель при повышении температуры.

ВНИИПолимер

Поступила в редакцию
2 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Allen, C. H. Baker, Polymer, 6, 161, 1965.
2. D. Patterson, G. Delmas, J. Somcunsky, Polymer, 8, 503, 1967.
3. В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
4. Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б12, 597, 1970.
5. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.
6. D. Patterson, International Symposium of Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
7. D. Patterson, Macromolecules, 2, 672, 1969.
8. I. Prigogine, Molecular Theory of Solutions, N. Y., 1967.
9. M. Gordon, C. Hope, L. Loan, Ryong — Joon Roee, Proc. Roy. Soc., A258, 215, 1960.
10. W. Burchard, Polymer, 10, 467, 1969.
11. I. A. Manson, G. I. Agquette, Makromolek. Chem., 37, 187, 1960.
12. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75, 1966.
13. S. Peter, H. Fasbender, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 196, 125, 1964.
14. О. В. Кленина, В. И. Кленин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А12, 1277, 1970.
15. С. Я. Френкель, Р. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 87.

УДК 541.64 : 669.140

ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АДГЕЗИОННОЙ СВЯЗИ В СИСТЕМЕ НАПОЛНЕННЫЙ ПОЛИЭТИЛЕН — СТАЛЬ

М. М. Калнинъ, Р. Р. Бракере, Ф. В. Рекнер

В работах [1—3] было показано, что процесс возникновения адгезионной связи наполненный полиэтилен (ПЭ) — металл связан с термоокислением ПЭ кислородом воздуха, захваченного на поверхности раздела, при катализитическом влиянии поверхностных соединений металлического субстрата и наполнителя.

Цель данной работы — подтверждение решающей роли термоокисления при образовании адгезионной связи в данной системе. Введение в ад-

Зависимость значения периода индукции I от
содержания в адгезиве антиоксиданта (ТБФ)
и температуры контактирования

Содержание ТБФ, моль/%	I , сек.	
	170°	200°
0	< 1	< 1
0,004	1	< 1
0,020	5	< 1
0,040	10	1

гезив антиоксидантов должно вести к ингибираванию поверхностного окисления ПЭ и, следовательно, уменьшению прочности адгезионной связи при прочих одинаковых условиях. В качестве антиоксиданта был выбран 2,4,6-

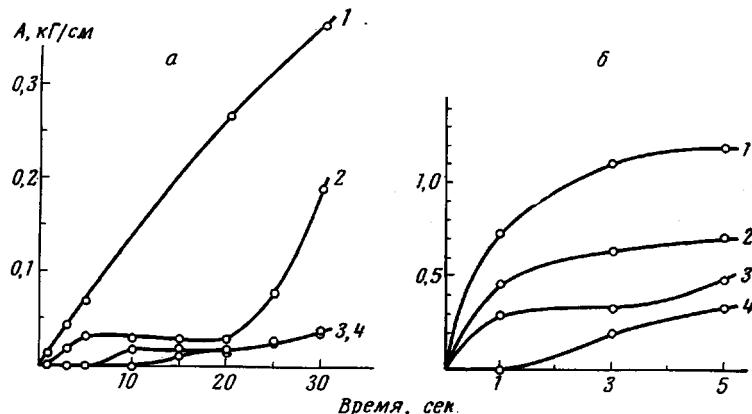


Рис. 1. Зависимость A (сопротивление расслаиванию) наполненного тальком (5 об. %, эквивалентный радиус частиц — 6 $\mu\text{м}$, степень полидисперсности — 0,11) ПЭ низкой плотности со сталью (фольга 08КП толщиной 70 $\mu\text{м}$) от продолжительности контактирования при концентрации антиоксиданта ТБФ в адгезиве 0 (1); 0,004 (2), 0,02 (3) и 0,04 моля ТБФ на 1 кг полимера (4); температура контактирования 170 (а) и 200° (б)

три-трет. бутилфенол (ТБФ); ингибирующая способность антиоксидантов фенольного типа по отношению к термоокислению полиолефинов в присутствии железа была показана в работе [4].

На рис. 1 показана зависимость прочности адгезионной связи A наполненного ПЭ со сталью от продолжительности контактирования при разных

количествах антиоксиданта в адгезиве. С увеличением концентрации антиоксиданта наблюдается ощущимое изменение характера зависимости: уменьшается значение прочности связи при одинаковых продолжительностях контактирования, а также скорость ее роста в начальный период процесса (рис. 2).

На кривых обнаруживается отрезок времени контактирования, соответствующий весьма низкой скорости роста прочности связи. Исходя из представления о термоокислительном характере адгезионного взаимодействия, данный отрезок следует считать периодом индукции, в пределах которого проявляется ингибирующее действие антиоксиданта. Действительно, значение этого периода уве-

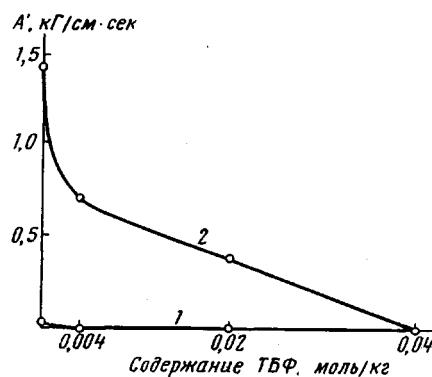


Рис. 2. Зависимость величины скорости роста прочности адгезионной связи A' при продолжительности контактирования $t = 0$ от содержания в адгезиве антиоксиданта при 170 (1) и 200° (2)

личивается с ростом содержания антиоксиданта и уменьшением температуры (таблица). Подобные закономерности являются типичными для процесса термоокисления полиолефинов в присутствии гетерогенных катализаторов [4, 5].

Увеличение скорости роста прочности связи после преодоления периода индукции объясняется расходованием антиоксиданта в поверхностных слоях адгезива.

Подобного рода период индукции можно ожидать и в других случаях, когда достигается ингибирование поверхностных химических процессов, обусловливающих адгезионное взаимодействие.

Выводы

1. Показано существенное уменьшение скорости роста прочности адгезионной связи при термическом контактировании системы наполненный полизтилен — сталь во времени с увеличением в адгезиве концентрации антиоксиданта 2,4,6-три-трет.бутилфенола.

2. Впервые обнаружен отрезок времени контактирования, соответствующий незначительной скорости роста прочности связи. Исходя из представления о термоокислительном характере адгезионного взаимодействия данной системы, этот участок предлагается считать периодом индукции, в пределах которого проявляется ингибирующее действие антиоксиданта. Обнаружено, что с ростом концентрации антиоксиданта и уменьшением температуры контактирования значение периода индукции возрастает.

Рижский политехнический институт

Поступила в редакцию

2 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Р. Р. Бракер, Высокомолек соед., А9, 2178, 1967.
2. М. М. Калнинь, В. П. Карливан, Высокомолек, соед., А10, 2335, 1968.
3. М. М. Калнинь, Е. О. Метнисце, В. П. Карливан, Высокомолек. соед., А13, 38, 1971.
4. Сб. Полипропилен, под ред. В. И. Пилиповского и И. К. Ярцева, изд-во «Химия», 1967, стр. 183.
5. H. Y. Schneider, W. Peicherdt, K. Thinius, Plaste und Kautschuk, 5, 310, 1970.

УДК 541.64 : 543.226 : 547.345

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЕ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛНА С АЭРОСИЛОМ

*А. В. Сидорович, Г. С. Буслаев, Э. И. Шепурев,
Н. П. Харитонов, В. В. Раглис*

Известно, что в полимерсиликатных композициях при наличии в полимерах реакционноспособных кремнийсодержащих групп происходит хемосорбционное взаимодействие полимера с силикатом [1]. При этом должны изменяться термомеханические свойства полученных продуктов. По характеру и величине изменения термомеханических свойств можно судить о процессах, происходящих в системе полимер — наполнитель [2—5].

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был взят сополимер метилметакрилата (ММА) и винилтриэтооксисилана (ВТЭС) (содержание звеньев ВТЭС в сополимере 5,35 и 7,90 мол. %). Количество аэросила в композиции составляло 20 и 50% от веса сополимера. Смесь аэросила с 20%-ным бензольным раствором сополимера тщательно перемешивали до полной однородности по всему объему. Из суспензии отливали пленки на поверхность фторопласта. Пленки после высушивания на воздухе растирали и из порошка прессовали таблетки диаметром 4, толщиной 2 мм. Температура прессования 180—200°. Термомеханические исследования проводили на автоматизированном термомеханографе [6]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проведен на диверватографе фирмы МОМ (Венгрия).

Вес испытуемых образцов 150 мг, скорость нагрева 1,5 град/мин.