

ная концентрация индивидуальных полимерных образований в ходе процесса остается неизменной.

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Бэмфорд, У. Барб, А. Дженкинс, П. Оньон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
2. Д. Н. Борт, В. Г. Маринин, А. И. Калинин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 2574, 1968.
3. Кинути Хироши, Иоситута Кэндзи, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 68, 1096, 1965.
4. Е. С. Роккин, Г. Б. Карпенко, Н. Б. Яновская, Химия и химич. технология, 9, 819, 1966.
5. Д. Н. Борт, И. Н. Вишневская, Высокомолек. соед., А13, 1950, 1971.
6. С. Н. Вашфорд, А. Д. Jenkins, Proc. Roy. Soc., A216, 515, 1953.

УДК 541.64 : 539.2

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ

B. B. Треззов, B. E. Басин

Многие свойства полимерных покрытий зависят от их надмолекулярной структуры, которая, в свою очередь, определяется особенностями химического состава полимера, типом растворителя, условиями пленкообразования и другими факторами, иногда еще недостаточно изученными. В нашу задачу входило изучение возможностей регулирования внутренних напряжений в пленках на основе поливинилформальэтилаля, адгезии этих пленок к металлу (алюминиевой фольге), а также регулирование их надмолекулярной структуры.

Внутренние напряжения измеряли консольным методом [1, 2], адгезию определяли по сопротивлению отслаиванию алюминиевой фольги [3, 4], надмолекулярную структуру исследовали методом углеродных реплик, оттененных палладием, с помощью электронного микроскопа Tesla BS-242. Поверхность пленок перед репликацией подвергали травлению активным кислородом на установке, конструкция и параметры которой аналогичны описанной в [5].

Изучаемые объекты представляли собой композиции на основе поливинилформальэтилаля и фенолформальдегидной смолы ФЦ в соотношении 6:4 и отличались составом растворителя. Кроме того, некоторые образцы содержали в качестве пла-

Таблица 1

Рецептура изучаемых лаков на основе поливинилформальэтилаля
и фенолформальдегидной смолы

Образец, №	Растворитель, вес. ч.				Трикрезил-фосфат, % на сухой остаток
	этил-целлозольв	хлорбензол	ксилол	крезол	
1	50	50	--	--	--
2	50	--	50	--	--
3	50	--	45	5	--
4	50	--	25	25	--
5	50	--	--	50	--
6	50	50	--	--	0,04
7	50	--	50	--	0,04
8	50	--	--	50	0,04

К статье В. В. Трезвова и В. Е. Басина, с. стр. 777

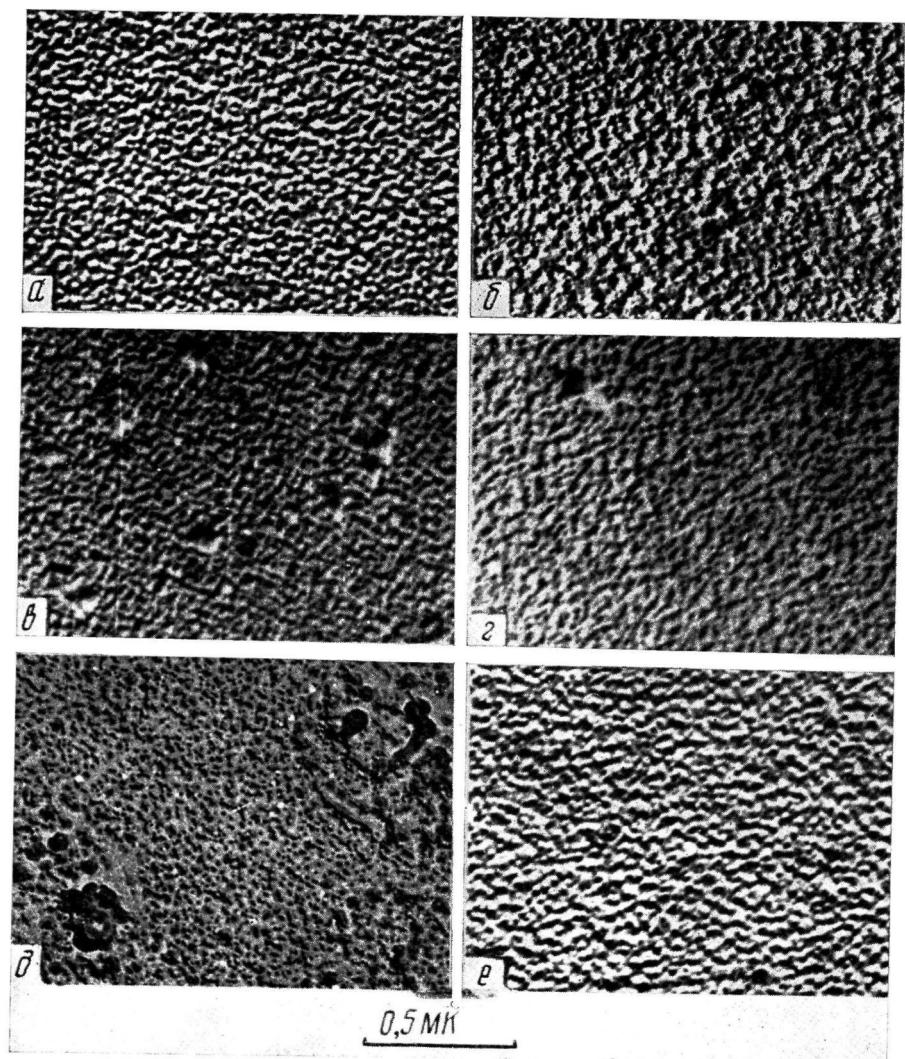


Рис. 2. Реплики с поверхности пленки, полученной из раствора (см. текст)

Таблица 2

Зависимость сопротивления расслаиванию и внутренних напряжений от состава растворителя и содержания пластификатора

Образец, №	Состав растворителя, вес. ч.	Дозировка трикрезилфосфата, %	Сопротивление расслаиванию, г/см	Внутренние напряжения, кГ/см ²
1	Этилцеллозольв + хлорбензол (50 : 50)	—	107	53
6	То же	0,04	127	23
2	Этилцеллозольв + ксиол (50 : 50)	—	102	85
7	То же	0,04	137	89
5	Этилцеллозольв + крезол (50 : 50)	—	167	136
8	То же	0,04	162	43

стификатора трикрезилфосфат (ТКФ) (табл. 1). Содержание сухого остатка во всех случаях составляло 10%, пленкообразование производили при 150° в течение 3 час.

Полученные результаты приведены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

Обсуждение результатов

Из приведенных на рис. 1 данных следует, что состав растворителя оказывает существенное влияние на изучаемые характеристики — внутренние напряжения и адгезионную прочность.

Обращает на себя внимание определенная антибатность в изменении этих свойств. Снижение внутренних напряжений сопровождается ростом сопротивления расслаиванию, а при повышении внутренних напряжений сопротивление расслаиванию снижается. Максимальное значение сопротивления расслаиванию наблюдается в случае минимального значения внутренних напряжений. Пределы изменений этих характеристик весьма существенны: они достигают 50% и более.

Природа наблюдаемой закономерности связана, очевидно, с надмолекулярной структурой пленок. Анализ рис. 2, а, в, д позволяет сделать вывод об увеличении гетерогенности пленок при замене хлорбензола на ксиол и при последующей замене ксиола на крезол. Однако применение крезола способствует снижению внутренних напряжений благодаря пластифицирующему эффекту, поскольку крезол является высококипящим растворителем. Противоположное влияние этих двух факторов и является, очевидно, причиной наблюдаемых экстремальных зависимостей сопротивления расслаиванию и внутренних напряжений от соотношения ксиол/крезол (рис. 1).

Таким образом, изменение состава растворителя открывает широкие возможности воздействия на такие важные характеристики полимерных покрытий, как адгезия к подложке и внутренние напряжения.

В работе [6] рассмотрен вопрос структурной пластификации лака «ви-нифлекс» (образец 1) и рекомендован для этой цели ТКФ. Представляло интерес проверить возможность структурной пластификации [7, 8] применительно к другим изучаемым объектам. Как следует из данных табл. 2, введение 0,04% ТКФ приводит к снижению внутренних напряжений и повышению сопротивления расслаиванию. Этот эффект наблюдается либо одновременно (образец 6), либо по отдельности (образцы 7, 8). Особенно существенно (в 2–3 раза) снижаются внутренние напряжения (образцы 6, 8).

На рис. 2 (см. вклейку к стр. 731) приведена структура пленок без ТКФ и с 0,04% ТКФ. Как видно, введение ТКФ во всех случаях изменяет надмолекулярную структуру пленок. Так, например, надмолекулярная структура пленок, полученных из раствора этилцеллозольва с хлорбензолом (образец 1), имеет четко выраженный глобулярный характер с диа-

метром глобул 200—300 Å (рис. 2, а). Введение ТКФ вызывает появление значительно более мелких глобул диаметром 50—100 Å (рис. 2, б). У пленок, полученных из раствора этилцеллозолида с кисилом (образец 2), наблюдается кроме глобул наличие крупных образований, достигающих в поперечнике 1000 Å (рис. 2, в). Введение ТКФ приводит к исчезновению этих агломератов и созданию более однородной структуры (рис. 2, г). Аналогичный эффект наблюдается и в случае образцов, приведенных на рис. 2, д, е. Полученные данные иллюстрируют перспективность метода структурной пластификации, как одного из путей регулирования свойств полимерных материалов, и согласуются с результатами других авторов, применявших структурные пластификаторы [6—8].

Следует подчеркнуть, что в данной работе не стояла задача нахождения оптимальной дозировки структурного пластификатора для каждого из исследуемых образцов эмальялов, и во всех случаях была применена одинаковая дозировка одного пластификатора — 0,04 % ТКФ. При более детальном репертурном исследовании, очевидно, можно рассчитывать на получение еще большего эффекта с помощью структурной пластификации.

В заключение уместно отметить, что надмолекулярная структура исследованных пленок на основе полиацеталей во всех случаях имеет глобулярный характер и в этом отношении существенно отличается от надмолекулярной структуры образца, изученного в [6], что объясняется, очевидно, различием в методике препарирования. В [6], в отличие от принятой нами методики, не производили травления поверхности пленки перед репликацией, что, несомненно, затрудняло выявление деталей надмолекулярной структуры. Принятый нами метод препарирования позволяет получить более наглядные результаты структурной пластификации и является поэтому более предпочтительным.

Выводы

1. Внутренние напряжения в пленках лака на основе поливинилформальэтила и их адгезия к металлу существенно зависят от состава растворителя.

2. Снижение внутренних напряжений в пленках поливинилформальэтила и повышение их адгезии к металлу достигается путем применения структурного пластификатора трикрезилфосфата (ТКФ).

3. Введение ТКФ сопровождается изменением надмолекулярной структуры пленок поливинилформальэтила: структура становится более однородной, исчезают крупные агломераты.

Всесоюзный электротехнический
институт им. В. И. Ленина

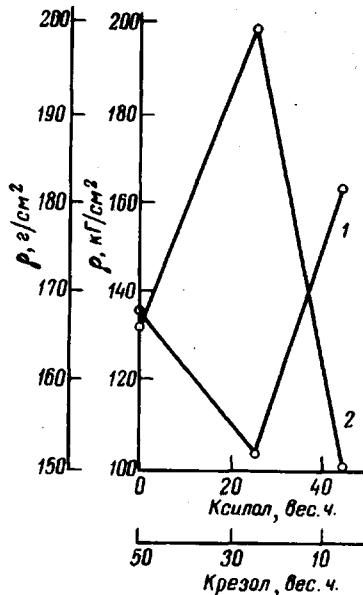


Рис. 1. Зависимость внутренних напряжений P (1) и сопротивления ρ в системе пленка — фольга (2) от состава растворителя

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, А. Т. Ломакин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 21.
2. Метод определения внутренних напряжений в лакокрасочных покрытиях, ГОСТ 13036-67.

3. В. Е. Басин, Н. П. Авакян, Лакокрасочные материалы и их применение, 1968, № 2, 46.
 4. Лаки и эмали электроизоляционные. Общие методы испытаний. ГОСТ 13526-68.
 5. М. Р. Киселев, Э. Н. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
 6. А. И. Кислов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., Б11, 296, 1969.
 7. П. В. Козлов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
 8. Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., 7, 751, 1965.
-

УДК 541.64:547.322

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА И *n*-БУТИЛВИНИЛДИФЕНИЛОЛОВА

Н. А. Платэ, В. А. Яшков, В. В. Мальцев

Продолжая исследования в области радикальной сополимеризации винилхлорида (ВХ) и ненасыщенных органических производных олова [1, 2] с целью химической модификации поливинилхлорида (ПВХ), мы обратились к другому оловоорганическому мономеру — *n*-бутилвинилдифенилолову (БВДФО). Хотя принципиальные возможности синтеза этого мономера и его сополимеризация с ВХ описаны в патентной литературе [3, 4], отсутствуют какие бы то ни было данные по свойствам этого мономера, строению продуктов его сополимеризации и о закономерностях процесса.

Ниже излагаются результаты по изучению сополимеризации ВХ и БВДФО.

Экспериментальная часть

Синтез БВДФО был проведен, исходя из *n*-бутилвинилхлорида олова, полученного по методике, описанной в работе [5]. 0,6 моля (164,28 г) *n*-бутилвинилдихлорида олова растворяли в 0,6 л абсолютного гептана и в течение 1 часа приливали 1,2 моля фенилмагнийбромида. После этого реакционную смесь перемешивали 10 час., затем гидролизовали насыщенным раствором NH₄Cl. Органический слой отделяли, сушили и перегоняли в вакууме. Получали 134,82 г БВДФО, выход 63%; $T_{\text{кип}}$ 139—141/0,06 мм; d_{4}^{20} 1,2593; d_{4}^{20} 1,5784; M_r найдено 94,053; вычислено 93,695.

Вычислено, %: C 60,56; H 6,2; Sn 33,25. Найдено, %: C 60,31; H 6,24; Sn 33,07.

Полученный мономер БВДФО чистоты 99,5% (определен криоскопически) сополимеризовали с хроматографически чистым ВХ. Сополимеризацию проводили в растворе дихлорэтана в эвакуированных ампулах при 60° в присутствии инициатора — динитрила азизомасляной кислоты (ДАК) (1% к весу мономеров). После двухкратного переосаждения продуктов сополимеризации в метаноле определяли содержание в них олова по методу Карсиуса и хлора по методу Шенигера.

Химическое строение продуктов сополимеризации изучали ИК-спектроскопически с помощью гамма-резонансной (ГР) спектроскопии. Сополимерный характер продуктов доказан также методом турбидиметрического титрования растворов полимеров в циклогексаноне (концентрация 0,01 вес.%, осадитель — метанол).

Для приближенной оценки молекулярных весов сополимеров измеряли вязкости их растворов в циклогексаноне.

Результаты и их обсуждение

По данным элементного микроанализа, продукты сополимеризации, полученные в широком интервале исходных соотношений мономеров, содержат от 1,6 до 14,8 вес.% олова (таблица).

При изучении ИК-спектров продуктов сополимеризации обнаружены полосы поглощения 452, 515, 1080 cm^{-1} , характерные для связи Sn—C; 870, 880, 1465, 2861 cm^{-1} — для бутильной группы при атоме олова и 702, 730, 3060, 3070 cm^{-1} — для бензольного ядра.