

при 140° эти полосы исчезают. Термообработка полимера 3 часа при 200° или 100 час. при 140° дает следующие изменения спектра: появляются полосы поглощения в области 3650, 3560, 1645, 1385 (плечо), 1155, 890 и 715 см^{-1} . При более длительном прогревании (200° 12–15 час.) полоса 1645 см^{-1} смещается до 1635 см^{-1} и появляются полосы 1710 и 745 см^{-1} . Отнесение полосы поглощения в области 1645 – 1635 см^{-1} сомнения не вызывает — это валентные колебания групп $-\text{C}=\text{N}$, причем наблюданное смещение полосы при более жестких условиях термообработки свидетельствует об увеличении длины сопряжения. Считая, что основной реакцией в процессе термоокислительной деструкции ПМАН является образование структур I, и сравнивая полученные спектры с ИК-спектрами модельного соединения III [7], можно предположить, что полосы 1155, 890 и 715 см^{-1} обусловлены колебаниями колец типа I, плечо 1385 см^{-1} связано с колебаниями метильных групп, присоединенных к таким структурам. Поглощение в области 3500–3700 см^{-1} может быть связано с колебаниями аминогрупп; возможно, колебания этих групп вносят некоторый вклад в полосы поглощения 1655 и 890 см^{-1} [10]. Полоса 1710 см^{-1} , которая появляется только при сравнительно жестких условиях термообработки, вызвана колебаниями карбонильных групп, образование которых не исключено, так как реакции протекают в воздушной среде. Аналогичная полоса наблюдается у термообработанного ПАН [11]. Таким образом, проведенное исследование позволяет не только выявить разницу между поведением ПМАН и ПАН при термообработке, но и подойти к возможности разделения реакций, протекающих при термохимических превращениях ПАН.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности им. С. М. Кирова
Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
12 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Шур, А. И. Мокринцева, Ученые записки Кишиневского гос. ун-та, 7, 99, 1953.
2. П. Вацулук, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 482.
3. N. Grassie, I. C. Mc. Neill, J. Chem. Soc., 1956, 3929.
4. N. Grassie, I. C. Mc. Neill, J. Polymer Sci., 27, 207, 1958; 30, 37, 1958.
5. N. Grassie, I. C. Mc. Neill, J. Polymer Sci., 39, 211, 1959.
6. N. Grassie, I. N. Hay, J. Polymer Sci., 56, 189, 1962.
7. T. Takata, I. Hiroi, M. Taniguchi, J. Polymer Sci., A2, 1567, 1964.
8. И. Дехант, Р. Данц, В. Клиймер, Р. Шмольке, Инфракрасная спектроскопия полимеров, «Химия», 1976, стр. 283.
9. Y. Joh, T. Yoshikara, Y. Kotake, F. Ide, K. Nakatsuka, J. Polymer Sci., B4, 673, 1966.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 360.
11. J. Simitris, Coll. Polymer Sci., 255, 1074, 1977.

УДК 541.64:546.212

О МЕХАНИЗМЕ ОСЛАБЛЕНИЯ АДГЕЗИИ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ВОДЫ

Нечипоренко Н. А., Яхнин Е. Д., Дембовская Ю. В.

Известно [1–4], что вода в большинстве случаев ослабляет адгезионную связь защитных полимерных покрытий на металлах и других поверхностях. Это объясняют обычно [5] диффузией воды на поверхность разде-

ла и преимущественной адсорбцией ее молекул на гидрофильной поверхности. Полимерные покрытия на гидрофобных поверхностях, в том числе и на гидрофобизованных металлах в общем более устойчивы к воздействию паров и жидкой воды. Снижению адгезии может способствовать также гидролиз поверхностных химических соединений, возникающих при взаимодействии активных функциональных групп полимерных молекул с соответствующими активными группами на поверхности металлической подложки [5–7].

Увлажнение и высушивание защитных полимерных пленок на металлах в ряде случаев [4] приводило к снижению и последующему возрастанию адгезии. При исследовании влияния гидротермальной обработки на адгезию ряда лаковых композиций нами был обнаружен эффект обратимого изменения размера надмолекулярных образований в структуре полимерного слоя, причем структурные изменения хорошо коррелировали с изменениями прочности адгезионной связи.

На рис. 1 показано изменение в процессе гидротермальной обработки и последующей сушки при 100° адгезии к белой жести лаковых слоев на основе сополимера БМК-5 (бутилметакрилата и метакриловой кислоты). Композиция I – 10%-ный раствор БМК-5, композиция II – 10%-ный раствор БМК-5 и полиалюмофенилсилоксана в соотношении 8 : 2. Растворитель – смесь этилцеллозольва с бутилацетатом в соотношении 1 : 1.

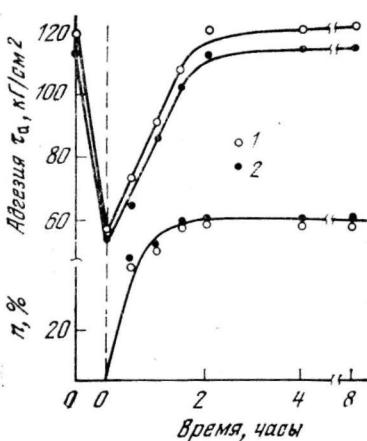


Рис. 1. Кинетика восстановления адгезии к белой жести при 60° пленок модифицированного сополимера БМК-5 после гидротермальной обработки и кинетика удаления влаги из пленок для композиции I (1) и II (2); n – количество удаленной влаги

дующей сушки при 100° адгезии к белой жести лаковых слоев на основе сополимера БМК-5 (бутилметакрилата и метакриловой кислоты). Композиция I – 10%-ный раствор БМК-5, композиция II – 10%-ный раствор БМК-5 и полиалюмофенилсилоксана в соотношении 8 : 2. Растворитель – смесь этилцеллозольва с бутилацетатом в соотношении 1 : 1.

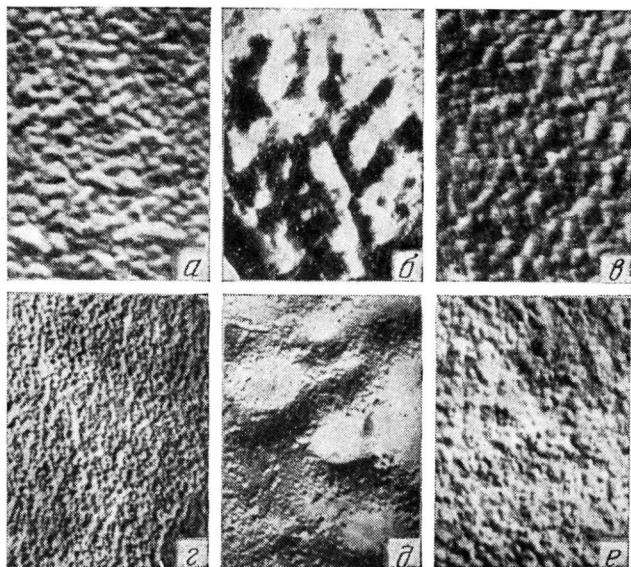


Рис. 2. Микроструктура поверхности пленок модифицированного сополимера БМК-5, сформированных при 200° в течение 30 мин., до (a, в) и после (б, в, д, е) гидротермальной обработки: композиции I (а–в) и II (з–е)

Гидротермальную обработку проводили в медицинском автоклаве в дистиллированной воде при 120° и давлении 2 атм в течение 120 мин. Кинетику восстановления адгезии изучали при 60° [8].

Соответствие между восстановлением адгезии и кинетикой удаления влаги прямо указывает на решающую роль воды в изменении адгезии и возможность объяснения этого обычным образом за счет преимущественной адсорбции воды на поверхности жести.

Электронно-микроскопическое исследование структуры поверхности полимерных слоев показало, что поглощение воды сопровождается укрупнением глобулярных элементов надмолекулярной структуры (рис. 2, *a*, *b* и *g*, *d*), а высушивание защитного лакового слоя восстановлением первоначальных размеров глобулярных элементов (рис. 2, *e*, *c*).

Это позволяет предположить, что поглощение воды и увеличение размеров (высоты) поверхностных глобулярных элементов, вызываемое набуханием полимера, приводит к возникновению внутренних напряжений [1], дополнительному нагружению и локальным нарушениям части адгезионных связей в системе.

Нам представляется, что этот механизм может иметь общее значение.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт комплексных проблем полиграфии

Поступила в редакцию
26 VI 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Т. А. Волкова, Сб. Адгезия полимеров, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 28.
2. P. Walker, Atom, 1966, № 119, 199.
3. S. Orman, C. Kerr, Aspects of Adhesion, Ed. by D. Almer, London, 1970, p. 64.
4. Такатоси Тадзава, Тосо гидзюцу, 5, 34, 1966.
5. Ю. Е. Лобанов, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1968, 308.
6. Л. М. Виноградова, З. Н. Ефремова, А. Я. Королев, Э. Я. Бейдер, Н. В. Хрусловая, Вестник машиностроения, 1973, № 3, 40.
7. F. Harold, H. Frisch, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1005, 1973.
8. Н. А. Нечипоренко, Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 6, 33.

УДК 541.64:542.954

ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПОЛИМЕР-ПОЛИОЛОВ ОТ УСЛОВИЙ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Ложкин В. Е., Егорова И. С., Вахтина И. А.,
Миронов Д. П.

Ранее [1] был рассмотрен состав продуктов распада перекиси бензоила (ПБ) в среде полиоксипропилентриолов (ППТ) как в отсутствие, так и в присутствии винильных мономеров и показана связь состава продуктов распада с механизмом образования привитых сополимеров ППТ с винильными мономерами.

Известно [2, 3], что в процессе образования привитых сополимеров (реакция передачи цепи) участвуют не только первичные радикалы распада инициатора, но и макрорадикалы образующегося полимера.

Поэтому изучение состава полимер-полиолов, полученных в присутствии разных инициаторов, представляет определенный теоретический и практический интерес, так как позволяет выяснить механизм образования полимер-полиолов и определить условия их получения.

Для исследования были выбраны перекисные инициаторы: ПБ, дициклогексилпероксидкарбонат (ЦПК) и азосоединения (ДАК), первые как дающие радикалы, активно участвующие в передаче цепи, и вторые — практически не участвующие в передаче цепи.