

На эту мысль наводят результаты работы [9], в которой показано, что при твердофазной полимеризации ТХБ по мере превращения мономера в полимер, сопровождающегося разрушением кристаллической решетки мономера, концентрация 1,4-структуры, равная ~12% на начальных стадиях полимеризации, достигает при предельных выходах величины ~70%, близкой к той, которая характерна для жидкофазной полимеризации.

При деформации сдвига и высоком давлении вещество, согласно представлениям, развивающимся в работах [2, 10], представляет собой чрезвычайно сильно разрушенные кристаллы по порядку размеров, близких к пределу чувствительности рентгеноскопии.

Таким образом, как при деформации сдвига и высоком давлении, так и при твердофазной полимеризации при больших конверсиях мы наблюдаем реакцию в условиях, при которых кристаллическая решетка мономера сильно разрушается. Селективность реакции присоединения мономера к растущему радикалу в этом случае определяется влиянием разрушенной кристаллической решетки мономера.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жаров, Химия и технология высокомолек. соед., 5, 118, 1974.
2. А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 230, 354, 1976.
3. В. А. Жорин, А. А. Жаров, Ю. В. Киссин, Докл. АН СССР, 219, 647, 1974.
4. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 4, 1128, 1964.
5. T. Matsuda, S. Fujii, J. Polymer Sci., 5, A-1, 2617, 1967.
6. T. Matsuda, T. Yumoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 8, 40, 1967.
7. А. А. Жаров, Н. П. Чистотина, Приборы и техника эксперимента, 1974, № 2, 229.
8. В. А. Жорин, А. А. Жаров, А. Г. Казакевич, Н. С. Ениколопян, Физика твердого тела, 17, 393, 1975.
9. K. Ito, T. Matsuda, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2711, 1969.
10. Л. А. Быковская, А. А. Жаров, А. С. Каган, А. Г. Казакевич, Докл. АН СССР, 201, 1140, 1971.

УДК 541.64:539.3

СИНЕРГИЗМ ДЕЙСТВИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ ОЛИГОМЕРОВ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ ПЛАСТИЗОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гузеев В. В., Мозжухин В. Б., Ноэрина Ф. Д.,
Малинский Ю. М.

В работе [1] было показано, что, влияя на деформационную составляющую работы отслаивания введением наполнителей, можно существенно увеличить адгезионную прочность пластизольных покрытий. Другим способом, увеличивающим адгезионную прочность системы полимер — субстрат за счет возрастания жесткости полимерного покрытия, является введение в композицию химически спивающихся добавок [2]. Исходя из этого, представляло интерес изучить совместное влияние наполнителей и олигоэфирокрилата «7-1» (в качестве химически спивающегося компонента) на адгезионную прочность пластизольных покрытий.

Композиции содержали на 100 вес. ч. ПВХ «Сикрон 708» 100 вес. ч. диоктилфталата, 5 вес. ч. эпоксидированного растительного масла, 20 вес. ч. α , ω -бис-(тритметакрилентазиритрит)адипината (ОЭА «7-1»), 2 вес. ч. гидроперекиси кумола (ГПК) и наполнители (каолин, мел, аэросил А-200). Подготовка образцов и методика опре-

деления адгезионной прочности покрытий (толщиной 300 мкм) и физико-механических показателей пленок описаны в работе [1]. ИК-спектры наполнителей снимали в вазелиновом масле, олигоэфирокрилата и ГПК — в виде тонкой пленки чистого вещества между пластилинами NaCl на спектрофотометре UR-20. Перед снятием ИК-спектров дисперсии наполнителей в ОЭА «7-1» и ГПК выдерживали в течение двух суток при комнатной температуре.

На рис. 1 показано совместное влияние наполнителей и ОЭА «7-1» на работу отслаивания пластизольных покрытий от алюминия. Видно, что в случае каолина и мела наблюдается синергический эффект действия этих наполнителей и ОЭА «7-1», особенно заметный, начиная с некоторой концентрации.

Для объяснения полученных результатов сняты ИК-спектры дисперсий наполнителей в ОЭА и ГПК и сравнены со спектрами индивидуальных веществ (рис. 2, 3). Как оказалось, характеристическое поглощение наполнителей, ОЭА и ГПК в дисперсиях в основном не изменилось. Однако в присутствии ОЭА «7-1» и ГПК уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний свободных гидроксильных групп каолина ($\nu_{\text{ОН}} = 3700 \text{ см}^{-1}$) и появляется плечо при 3690 см^{-1} , которое можно отнести к валентным колебаниям ОН-групп каолина, связанных слабой водородной связью с молекулами ОЭА и ГПК (рис. 2, а). В спектре аэросила в присутствии ОЭА «7-1» наблюдалось исчезновение полосы с частотой 3695 см^{-1} , соответствующей частоте валентных колебаний свободных ОН-групп аэросила, и появление широкой полосы с частотой 3520 см^{-1} (рис. 2, б). Аналогично в спектре мела в присутствии ОЭА «7-1» значительно уменьшается интенсивность полосы валентных колебаний ОН-групп (3650 см^{-1}) и появляется широкая полоса с частотой 3530 см^{-1} (рис. 2, в).

Кроме того, было подсчитано соотношение интенсивностей поглощения полос 1720 см^{-1} (валентные колебания карбонильной группы олигоэфирокрилата) и 1410 см^{-1} (деформационные колебания СН-групп в ОЭА) в чистом ОЭА и в его смесях с наполнителями*. Если для чистого ОЭА I^{1720}/I^{1410} равнялось 2, то для смесей ОЭА с каолином, аэросилом и мелом это соотношение составляло 4,0; 5,0 и 2,3 соответственно.

В спектре аэросила в присутствии ГПК наблюдалось уменьшение интенсивности полосы поглощения 3695 см^{-1} и появление полосы поглощения с частотой 3660 см^{-1} (рис. 2, б). Изменения положения и интенсивности полосы поглощения 3650 см^{-1} в спектре мела в присутствии ГПК не обнаружено (рис. 2, в).

Указанные изменения в положении и интенсивности полосы поглощения гидроксильной группы в наполнителях и увеличение интенсивности полосы поглощения карбонильной группы олигоэфирокрилата, вероятно, связано с образованием Н-комплекса посредством водородной связи между

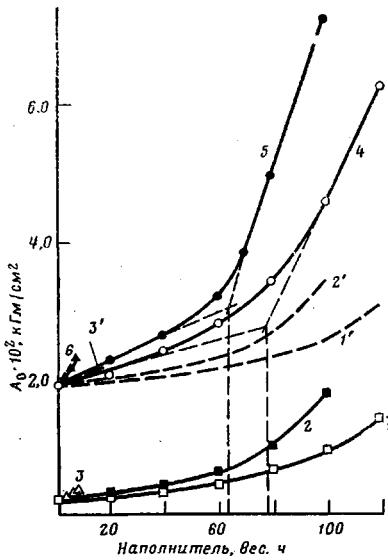


Рис. 1. Влияние наполнителей на работу отслаивания A_0 пластизольных покрытий от алюминия
Здесь и на рис. 4: 1, 4 — мел; 2, 5 — каолин; 3, 6 — аэросил. Содержание ОЭА «7-1», вес. ч.: 0 (1—3), 20 (4—6); 1'—6' — теоретические кривые (при условии аддитивного влияния наполнителей и ОЭА «7-1» на A_0)

* Интенсивности полос поглощения измеряли по площади полосы поглощения для карбонильной группы (1720 см^{-1}) в интервале 1660 – 1840 см^{-1} и для СН-групп (1410 см^{-1}) в интервале 1360 – 1410 см^{-1} .

ду ОН-группой наполнителя и карбонильной группой ОЭА, так как известно [3], что при образовании комплексов (Н-комплексов, d -, π -комплексов и др.) в ИК-спектрах наблюдается смещение полос валентных и деформационных колебаний связей, принимающих участие в этих взаимодействиях и увеличение интегральной интенсивности данных полос. Аналогичные Н-комpleксы образуются между ОН-группой аэросила и каолина и гидроперекисной группой ГПК.

Таким образом, нами показано, что в пластизоле возможна адсорбция олигоэфиракрилата и ГПК на поверхности частиц наполнителей, т. е. происходит обогащение полимерной «рубашки» наполнителя молекулами

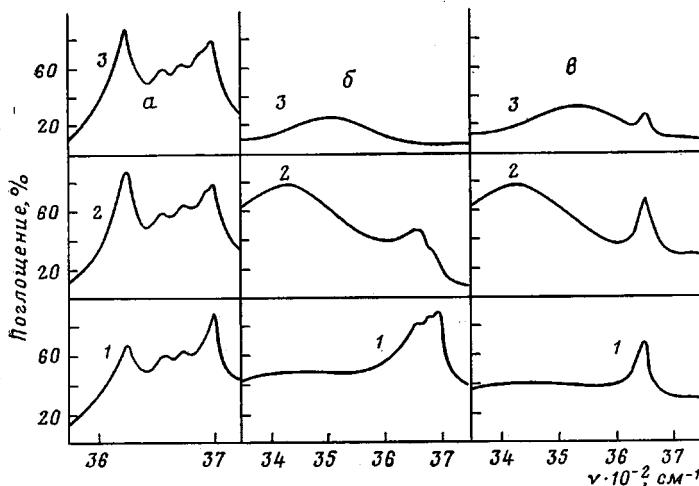


Рис. 2. Полосы поглощения ν (ОН) каолина (а), аэросила (б) и мела (в): в чистом виде (1), в дисперсии с ГПК (2), в дисперсии с ОЭА«7-1» (3)

олигомера и ГПК. Благодаря этому поверхность наполнителя становится как бы центром химической спшивки олигомера. На возможность адсорбции олигомеров поверхностью наполнителей указывалось также в работах [4, 5].

По мере наполнения системы происходит постепенный переход всего полимера в состояние граничного слоя и постепенное смыкание полимерных оболочек, что приводит к созданию в процессе термообработки сплошной сетки химически спитого олигомера.

Вероятно, положение перегиба на кривых зависимости работы отслаивания от наполнения и указывает на концентрацию наполнителя, при которой происходит смыкание граничных слоев. Образовавшаяся пространственная сетка химически спитого олигомера резко снижает скорость и изменяет характер релаксационных процессов, происходящих при отслаивании покрытия. Это в свою очередь приводит к росту деформационной составляющей работы отслаивания, а следовательно, и к увеличению всей работы отслаивания пластизонального покрытия.

Из сказанного выше становится ясной причина отсутствия значительного синергического эффекта в случае пары олигоэфиракрилат — аэросил: в области изученных малых концентраций аэросил, адсорбируя на своей поверхности олигоэфиракрилат, не дает ему возможности образовать сплошную пространственную сетку. Возможность образования аэросилом цепочных структур [6] при этих концентрациях также маловероятна.

Анализ рис. 1 показывает, что перегибы на кривых адгезионной прочности наблюдаются при одних и тех же концентрациях наполнителей как в присутствии олигоэфиракрилата, так и без него. По всей вероятности,

это объясняется тем, что толщина полимерного граничного слоя определяется главным образом адсорбцией ПВХ.

О возможности подобного механизма, объясняющего синергический эффект совместного действия наполнителей и ОЭА «7-1», свидетельствуют и кривые зависимости работы деформации, рассчитанные до 5%-ного удлинения (рис. 4). Большой наклон кривых при наполнении каолином по сравнению с мелом обусловлен, вероятно, лучшим взаимодействием этого наполнителя с ПВХ и олигоэфиракрилатом, что обуславливает большую жесткость граничного слоя полимера, а следовательно, и жесткость всей системы.

Рис. 3. ИК-спектры ГПК (1) и ОЭА «7-1» (2) в области поглощения гидроксильных групп наполнителей

Рис. 4. Влияние наполнителей на работу 5%-ного удлинения $A_{5\%}$: 1, 4 — мел; 2, 5 — каолин; 3, 6 — аэросил

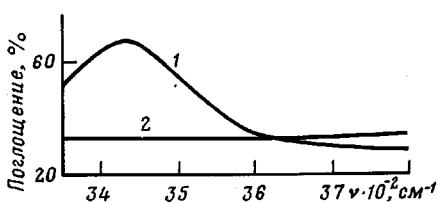


Рис. 3

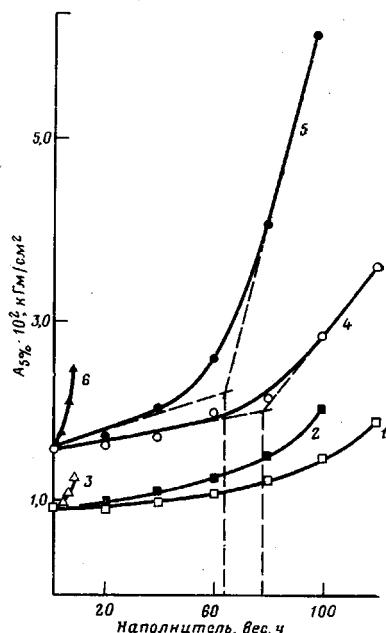


Рис. 4

Допуская, что приведенные выше рассуждения верны, представляло интерес оценить толщину граничного слоя полимера на частицах каолина и мела. Применяя формулу, предложенную в работе [7], и считая, что перегибы на кривых (рис. 1 и 4) обусловлены переходом всего полимера в состояние граничного слоя, нетрудно подсчитать, что толщина полимерного граничного слоя для мела и каолина равна соответственно $\sim 0,49$ и $\sim 0,55$ мкм.

Таким образом, нами показано, что введение в пластизоль химически спивающихся добавок, в частности ОЭА «7-1», приводит к росту деформационной составляющей работы отслаивания. Однако необходимо учесть возможность взаимодействия карбенильной группы олигоэфиракрилата «7-1» с окисной пленкой алюминиевого субстрата (аналогично взаимодействию ОЭА с поверхностью наполнителя), за счет чего должна увеличиваться собственно адгезия [8] пластизоля. По всей видимости, этим и объясняется резкий рост работы отслаивания при введении в ненаполненный пластизоль олигоэфиракрилата (рис. 1).

Поступила в редакцию
12 XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Можжухин, В. В. Гузев, Пласт. массы, 1977, № 8, 28.
2. Н. И. Москвитин, Склейивание полимеров, «Лесная промышленность», 1968, стр. 181.
3. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», 1967, стр. 44.

4. Ю. С. Липатов, Т. Т. Тодосийчук, В. Ф. Шумский, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., А15, 2243, 1973.
 5. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977, стр. 186.
 6. В. В. Гузеев, М. Н. Рафиков, Г. П. Малышева, Ю. М. Малинский, Пласт. массы, 1977, № 5, 38.
 7. М. Н. Рафиков, В. В. Гузеев, Г. П. Малышева, Высокомолек. соед., А13, 2625, 1971.
 8. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974, стр. 6.
-

УДК 541.64 : 547 (381+391.1)

БИСУЛЬФИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРОЛЕИНА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*Романькова Н. И., Анненкова В. З., Анненкова В. М.,
Угрюмова Г. С., Воронков М. Г.*

Полимеры на основе акролеина чаще всего нерастворимы, что ограничивает круг их применения. Поэтому значительный интерес представляет химическая модификация полиакролеинов, в частности получение растворимых сополимеров акролеина.

Целью наших исследований явилось получение на основе акролеина полиэлектролитов — соединений, привлекающих внимание многих исследователей. Одной из возможностей их синтеза является использование реакции Канниццаро [1]. Однако реализация этой реакции приводит кному исчезновению альдегидных групп, закрывая тем самым широкие возможности модификации этих групп для придания новых свойств полимерам.

В настоящей работе разработан метод синтеза нового класса полиэлектролитов — бисульфитных производных сополимеров акролеина с акриловой кислотой, изучено их строение и некоторые свойства.

Сополимеризация акролеина (АР) и акриловой кислоты (АК). В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали раствор 4,32 г (0,016 моля) персульфата калия в 150 мл воды, добавляли рассчитанное количество очищенных АР (например, 33,6 г — 60 мол. %), АК (28,8 г — 40 мол. %) и раствор 6,2 г (0,016 моля) соли Мора в 50 мл воды. По истечении 2 час. отфильтровывали выпавший осадок, промывали на фильтре ацетоном, водой, спиртом, высушивали в вакууме.

Аналогично проводили сополимеризацию АК с винилсульфонатом натрия.

Полиакриловая кислота. 40 г (0,55 моля) свежеперегнанной акриловой кислоты растворяли в 200 мл воды в литровой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и термометром. Затем вносили 0,4 г (1 вес. % от мономера) персульфата калия. Смесь нагревали до 60°. Полиакриловую кислоту ($M=500\,000$) выделяли из раствора с помощью лиофильного высушивания.

Полиакролеин получали в циклогексаноне с применением в качестве инициатора ацетилапетоната кобальта [2].

Модификацию полиакролеина, сополимеров АК и АР проводили в 10%-ном водном растворе SO_2 (уд. вес 1,052 г/мл) в течение 120 час. Избыток SO_2 удаляли пропусканием N_2 .

Потенциометрическое титрование осуществляли на потенциометре ЛПМ-60М с использованием стеклянного электрода. Концентрацию исследуемых растворов подбирали таким образом, чтобы на титрование 100 мл последнихшло 10 мл щелочи.

Сополимеризацию АР с АК проводили в водном растворе под влиянием инициирующей системы персульфат калия — соль Мора. Реакция протекает с самопроизвольным повышением температуры, которая зависит от мольного содержания АК в исходной смеси и достигает максимальной величины (70°) при содержании АК 70 мол. %. Выход сополимеров составляет 70—80 %.