

**ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА  
С МОНОАЛКИЛМАЛЕИНАТАМИ НА АДГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ  
ПЛАСТИЗОЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Мозжухин В. Б., Гузеев В. В., Садова С. П.,  
Федосеев Б. И., Пасманик И. В.**

Одно из основных применений ПВХ-пластизолов — получение герметизирующих и защитных покрытий — обуславливает необходимость модификации пластизолов для увеличения их адгезионной способности к субстратам различной природы. Известный способ повышения адгезионной прочности пластизольных покрытий путем введения в состав пластизолов химически спивающихся олигомеров [1] не позволяет получать тонкие (менее 300 мкм) адгезионные покрытия, так как кислород воздуха ингибирует процесс полимеризации олигомера [2]. Известно также применение в лакокрасочных материалах для повышения их адгезионных свойств сополимеров ВХ сmonoалкилмалеинатами (ВХ — МАМ) [3]. Однако сведения об улучшении адгезии ПВХ-пластизолов при введении в них сополимера ВХ — МАМ отсутствуют. В связи с этим представляло интерес изучить влияние сополимеров ВХ — МАМ и их строения на адгезионные и другие свойства ПВХ-пластизолов.

Композиции содержали на 60 вес. ч. ПВХ «Сикрон 708» и 40 вес. ч. сополимера ВХ — МАМ 160 вес. ч. 2-этилгексилфталата и 4 вес. ч. двухосновного фталата свинца. Подготовка образцов и методика определения адгезионной прочности покрытий толщиной 300 мкм и физико-механических показателей пленок описана в работах [1, 4]. В качестве субстратов применяли стекло, алюминиевую фольгу и стальные пластины, покрытые грунтами ЭФ-083 (грунт на основе эпоксиэфира, отверждаемого фенолформальдегидной смолой) и ФЛ-093 (грунт на основе резидрола). Вязкость пластизолов замеряли на вискозиметре Брукфилда марки RVL. Сополимеры ВХ — МАМ получены микросус펜зионным способом с ДАК в качестве инициатора и эмульгаторами — monoалкилсульфонатом натрия ( $C_{14}$ ) и цетиловым спиртом при 50°. Monoалкилмалеинаты синтезированы взаимодействием эквимольных количеств малеинового ангидрида и соответствующего спирта при 95–98°. Характеристики полученных сополимеров ВХ — МАМ приведены в таблице.

**Характеристика сополимеров ВХ — МАМ и пластизолов на их основе**

Сомономер	Содержание МАМ в сополимере, мол. %	K <sub>Ф</sub>	Начальная вязкость пластизолов, спускы	Сомономер	Содержание МАМ в сополимере, мол. %	K <sub>Ф</sub>	Начальная вязкость пластизолов, спускы
Монометилмалеинат	1,71	61,0	500	Монобутилмалеинат	1,96	61,6	800
Моноэтилмалеинат	1,55	61,0	500	Моноамилмалеинат	2,07	62,3	500
Монопропилмалеинат	2,05	62,9	750	Монооктилмалеинат	1,70	59,2	1250

Исследования показали, что изменение адгезионной прочности покрытий из пластизолов, содержащих 40 вес.% (от суммарного количества полимера) сополимера ВХ — МАМ, в зависимости от длины алкил-радикала в МАМ носит экстремальный характер. Максимальную адгезионную прочность имеют пластизоли, содержащие сополимер ВХ с *n*-бутилмалеинатом. При этом характер зависимости сохраняется как для стекла и алюминия, так и для полимерных субстратов (грунты ФЛ-093 и ЭФ-083) (рис. 1). Подобная зависимость объясняется, вероятно, двумя причинами. С одной стороны, известно, что алкильные группы являются донорами

электронов, причем индуктивный эффект алкильной группы возрастает с увеличением длины радикала [5]. Таким образом, электронная плотность на атоме кислорода эфирной группы, а в результате внутреннего эффекта и на карбонильном атоме кислорода, будет возрастать при переходе от метил- к октил-радикалу, за счет чего увеличится и способность карбонильного атома к образованию адгезионной связи. С другой стороны, при переходе к радикалам с более длинной цепью возможно уменьшение вероятности образования связи между карбонильным атомом

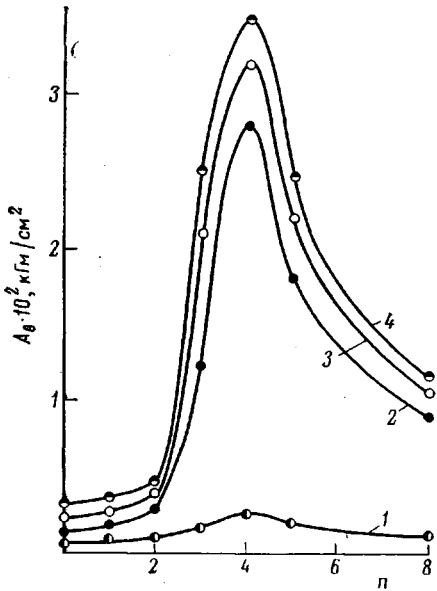


Рис. 1

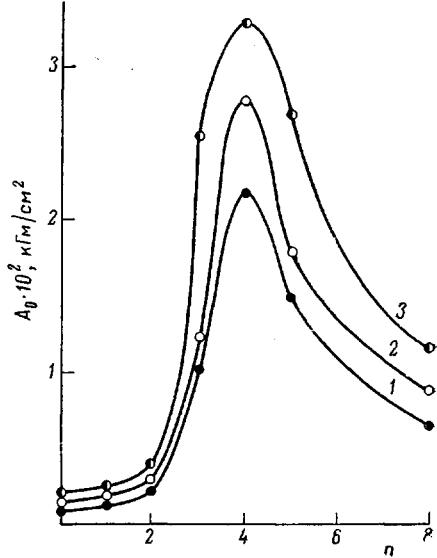


Рис. 2

Рис. 1. Влияние строения сополимеров BX-MAM на работу отслаивания пластизольных покрытий  $A_0$  от стекла (1), алюминия (2), грунта ФЛ-093 (3) и грунта ЭФ-083 (4) ( $n$  – число атомов углерода в алкил-радикале МАМ; режим желатинизации покрытия  $130^\circ$ , 30 мин.)

Рис. 2. Влияние режима желатинизации пластизолей на работу отслаивания покрытий от алюминия: 1 –  $130^\circ$ , 15 мин.; 2 –  $130^\circ$ , 30 мин.; 3 –  $150^\circ$ , 15 мин.

кислорода в сополимере и активными группами субстрата за счет стерического фактора, что должно привести к падению величины адгезии, а следовательно, и адгезионной прочности системы пластизоль – субстрат. По-видимому, этими причинами и объясняется экстремальный характер зависимости адгезионной прочности от длины алкил-радикала в МАМ.

Адгезионная связь между пластизольным покрытием и используемыми субстратами образуется, вероятно, посредством водородных связей между атомами кислорода карбонильной группы сополимера BX – МАМ и гидроксильными группами поверхности стекла [6], окисной пленки алюминия [7] и полимерных грунтов [8]. Определенное влияние, по всей видимости, оказывает и рельеф поверхности перечисленных субстратов. Жесткость пластизольного покрытия, характеризуемая работой 5%-ного удлинения [4], постоянна для всего изученного ряда сополимеров BX – МАМ. Это также подчеркивает, что ответственным за экстремальный характер адгезионной прочности (рис. 1) является изменение собственно адгезии пластизолей.

Изучение влияния режима желатинизации пластизолей, содержащих сополимеры BX – МАМ, показало рост адгезионной прочности пластизольных покрытий при увеличении времени и температуры желатинизации (рис. 2). Подобное явление можно объяснить более полной желатинизацией пластизоля, в результате чего увеличивается когезионная проч-

ность и жесткость покрытия, а следовательно, и работа, необходимая для выдергивания «заклепок», образующихся при затекании пластизола в поры и дефекты поверхности субстрата [4].

Поступила в редакцию  
1 VIII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

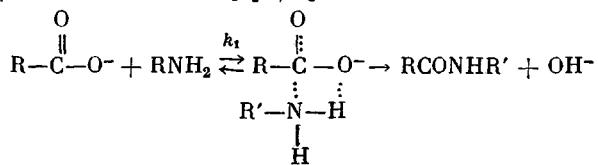
1. В. В. Гузеев, В. Б. Мозжухин, Ф. Д. Нозрина, Ю. М. Малинский, Высокомолек. соед., В20, 612, 1978.
2. Г. В. Бенис, Ненасыщенные полиэфиры, «Химия», 1968, стр. 227.
3. Заявка ФРГ 2409800, 1974.
4. В. Б. Мозжухин, В. В. Гузеев, Пласт. массы, 1977, № 8, 28.
5. Г. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, «Химия», 1973, стр. 37.
6. Г. Д. Андреевская, Высокопрочные ориентированные стеклопластики, «Наука», 1966.
7. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Т. А. Макарова, Высокомолек. соед., 1, 962, 1959.
8. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, «Химия», 1964.

УДК 541.64:542.954

#### АКТИВИРОВАННАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛЫ

Жубанов Б. А., Любченко Н. П.

Известно, что реакции конденсации карбоновых кислот с аминами являются ионными процессами, скорость которых определяется первой стадией реакции с константой  $k_1$  [1, 2]



Как следствие, протекание реакций нуклеофильного замещения зависит от ряда внутренних (строение мономеров) и внешних (характер растворителя) факторов.

В связи с этим в последние годы значительное внимание уделяется поиску новых путей активации мономера введением в его структуру новых групп и связей. Реакции поликонденсации могут инициироваться светом, путем фосфорилирования [3, 4].

В работах [3–5] показана возможность активации диэфиров дикарбоновых кислот введением в диэфиры в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положения к карбонильной группе гетероатома или гетероцикла. Показано, что активированные диэфиры вступают в реакции нуклеофильного замещения в мягких условиях — в ряде случаев при комнатной температуре.

В настоящей статье на примере взаимодействия сложных эфиров пиридинкарбоновых кислот и диаминов изучено влияние строения гетероциклического диэфира, концентрации исходных компонентов, продолжительности реакции, природы растворителя и активирующих добавок на выход и молекулярную массу образующихся в мягких условиях полимеров.

Дихлорангидрид 3,5-пиридиндикарбоновой кислоты\* получали по методикам [6, 7] с использованием в качестве хлорирующего агента тионилхлорида и пятихлористого фосфора. После перекристаллизации из сухого гексана он имел т. пл. 67–68°. Выход 66,5%.

\* Авторы выражают благодарность Б. В. Суворову, А. Д. Кагарлицкому, Н. А. Беловой за предоставленные пиридиндикарбоновые кислоты.