

նույն ժամանակ բերելով նախաէքսպոնենտի մեծացմանը համարյա մեկ կարգով:

Նկատված երևույթները կարելի է բացատրել նստեցուցիչ շրի ազդեցության տակ մակրոռադիկալների կոմպակտացմամբ և դրա հետևանքով աճող շղթայի խզման ակտի արագության փոքրացմամբ:

THE RADICAL POLYMERIZATION OF 1-VINYL-3(5)-METHYL-PYRAZOLE IN ACETONE AND ACETONE-WATER MIXTURES

A. G. GZIRIAN, V. A. DANIELIAN and S. G. MATSOYAN

The polymerization kinetics of the title compound initiated by azobisobutyronitrile in acetone and acetone-water mixtures has been studied.

The order of the polymerization reaction as to the monomer and initiator in acetone and acetone-water mixtures has been determined.

An increase in the overall polymerization rate was observed in the presence of water.

Experimental data confirm the supposition that a compactness of macroradicals as well as a decrease in the bimolecular termination rate occur in the presence of water.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, Усп. хим., 48, 1943 (1979).
2. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. А. Арамян, С. А. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. хим. ж., 28, 88 (1975).
3. А. Г. Гзырян, В. А. Даниелян, В. Г. Бархударян, Ф. С. Киоян, Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацосян, ВМС, Б, 24, 521 (1982).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 546—550 (1982 г.).

УДК 547.398.1 : 620.197.4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО γ-ОБЛУЧЕНИЯ ГЕКСАМЕТИЛЕН-бис-N,N'-(АКРИЛАМИДА) НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИАМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

К. Н. КАРАДЖЯН, Г. А. КАЗАРЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Государственный научно-исследовательский и проектный
институт полимерных клеев, Кировакан

Поступило 11 XII 1980

Исследовано влияние предварительного γ -облучения гексаметилен-бис-N,N'-(акриламида) на адгезионные свойства эпоксиамидной композиции. Выявлено изменение адгезионных свойств в зависимости от дозы облучения. Показано, что изменения адгезионных свойств обусловлены образованием новых активных центров кислого характера.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 4.

Известно, что при облучении γ -лучами эпоксидных соединений происходит увеличение прочности адгезионного шва [1]. Указывается, что γ -облучение эпоксидных композиций, нанесенных на металлы, ухудшает механические свойства клеевых конструкций, однако увеличивает прочность клеевого шва. Известно также [2], что одновременное действие высокой температуры и γ -облучения не приводит к ухудшению свойств полиамидов.

Представляет определенный интерес изучение влияния предварительного γ -облучения отдельных компонентов на адгезионные свойства эпоксидных клеев. Мы остановились на исследовании влияния предварительного γ -облучения амидного компонента эпоксидного клея, в частности, промышленного низкомолекулярного полиамида марки Л-20 и гексаметилен-бис- N,N' -(акриламида) (ГМДАА), являющихся отвердителями эпоксидных смол.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве компонентов клеев взяты: эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587—72), низкомолекулярный полиамид марки Л-20 (ТУ 6—05—1123—79) и ГМДАА, полученный по [3] γ -Облучение компонентов проводили в стеклянных ампулах и полиэтиленовых упаковках источником Co^{60} при комнатной температуре на воздухе. Доза облучения составляла от 0,5 до 50 *крад*. Облученные компоненты до использования хранились в течение 2 месяцев. Приготовлены клеевые композиции следующего состава (вес. ч.):

- | | | |
|-----------------|------------------|------------------|
| I. ЭД-20 — 100; | II. ЭД-20 — 100; | III. ЭД-20 — 100 |
| Л-20* — 40; | ГМДАА* — 30; | Л-20 — 40, |
| | | ГМДАА* — 30. |

Отверждение композиций проводили при $22 \pm 5^\circ$ в течение 24 ч (I) и при 180° в течение 2 ч (II) и (III). Перед склеиванием поверхности склеиваемых образцов (сталь) зашкуривали, обезжиривали ацетоном, спиртом. Клей равномерным слоем наносили на обе склеиваемые поверхности металлов типа «полоски». Две части соединяли и выдерживали под контактным давлением соответственно режиму отверждения композиции. Прочность соединений при сдвиге определяли согласно ГОСТ 14759—69.

Зависимость прочности клеевых соединений от дозы облучения для композиций I и II представлена в табл.

Таблица

Зависимость прочности клеевых соединений Ст. 3
от дозы облучения отвердителя

Отвердитель	Прочность при сдвиге, МПа				
	Доза облучения, <i>крад</i>				
	0	0,5	3	10	50
Л-20	5,2	4,9	7,9	7,9	5,4
ГМДАА	12,6	10,2	11,2	15,2	13,0

* Облученный компонент.

Результаты исследований композиции III представлены в виде графиков. На рис. 1 представлена зависимость прочности клеевого соединения от дозы облучения. Измерения прочности клеевого шва проводили при 20, 100, 150 и 200°. При дозе облучения 0,5 *крад*, как и в композициях I и II, наблюдается закономерное снижение прочностных свойств. При дозе облучения 1 *крад* прочность при 20 и 200° повышается на 30% по сравнению с необлученным образцом, а при 100 и 150° наблюдается понижение первоначальной прочности.

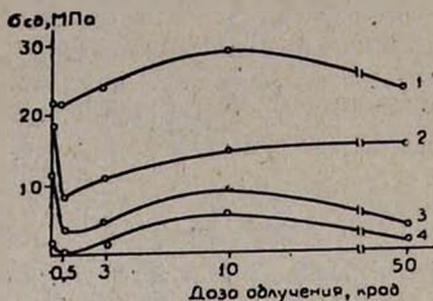


Рис. 1. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения Ст3-Ст3 от дозы облучения ГМДАА при температуре испытания (°С): 1 — 20, 2 — 100, 3 — 150, 4 — 200.

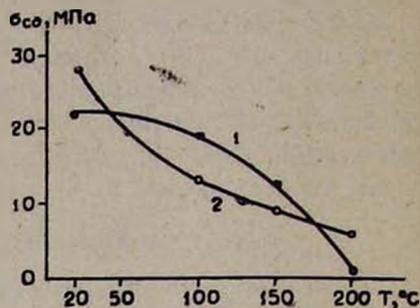


Рис. 2. Зависимость прочности при сдвиге клеевого соединения от температуры: 1 — 0 *крад*, 2 — 10 *крад*.

Зависимость прочности клеевого соединения от температуры для оптимальной дозы облучения ГМДАА представлена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, при дозе облучения 10 *крад* эта зависимость носит гиперболический характер (кр. 2), в отличие от зависимости для необлученного образца (кр. 1), и подчиняется уравнению параболы. Данный факт дает основание предположить, что предварительное γ -облучение ГМДАА в композиции с эпоксидной смолой полностью меняет механизм образования и разрушения адгезионного слоя.

Для понимания выявленных фактов изучены ИК и ЭПР спектры облученных и исходного образцов. Спектры облученных образцов оказались идентичными необлученным. Изучение поведения облученных ГМДАА методом ДТА позволило заметить смещение температурных характеристик в сторону снижения температур по сравнению с исходным образцом.

Характер, глубину и селективность процессов, протекающих на поверхности, определяют химическая природа поверхности и структура веществ. При этом имеет особое значение наличие на поверхности активных центров различной кислотности. Нами, аналогично [4] методом высокочастотного титрования исследовано влияние γ -облучения различных доз на образование активных кислотных центров в системе ГМДАА, ДМФА (N,N'-диметилформамид). Измерения проводили на высокочастотном титраторе ТВ-6П1.

Приготовлена суспензия ГМДАА в ДМФА на мешалке титратора. Титрование проводили 0,04 N спиртовым раствором NaOH. Скорость титрования составляла ~ 4 мл/ч. Точность титрования $\pm 0,05$ мл. Кис-

лотность образцов определяли усреднением трех измерений. Воспроизводимость результатов составляла 3%.

Кривые титрования, построенные в координатах, показание прибора (условные единицы)—количество титранта (мл) имеют четко выраженные перегибы, указывающие на различные типы поверхности кислотности в зависимости от дозы облучения (рис. 3). При этом явно видно, что облучение ГМДАА приводит к образованию новых центров кислого характера, однако облученная суспензия имеет одинаковую с исходным суммарную кислотность. Дозная зависимость носит экстремальный характер. При оптимальной дозе (10 *крад*) количество сильных кислых центров (по-видимому, лююисовские центры) возрастает более чем в 3 раза, а при дозе облучения 50 *крад* их количество практически не меняется по сравнению с необлученным.

По-видимому, решающую роль играют избыточные одноименные электрические заряды на поверхности ГМДАА, генерируемые действием излучения. Сохранение свойств облученных веществ при их длительном хранении свидетельствует о высокой стабильности этих центров, а тот факт, что они возникают лишь при облучении на воздухе, позволяет предположить, что образование таких заряженных центров связано с ионизацией поверхности групп неопределенного бис-амида и стабилизацией возникающих в результате взаимодействия с кислородом зарядов. Можно предположить, что концентрация таких заряженных центров «запределивается» уже при относительно небольших дозах. В то же время эти центры могут гибнуть в результате радиационных воздействий, и поэтому дальнейшее облучение соединения приводит к постепенному падению их концентрации. Это объясняет экстремальный характер зависимости эффекта стабилизации суспензий от дозы предварительного облучения.

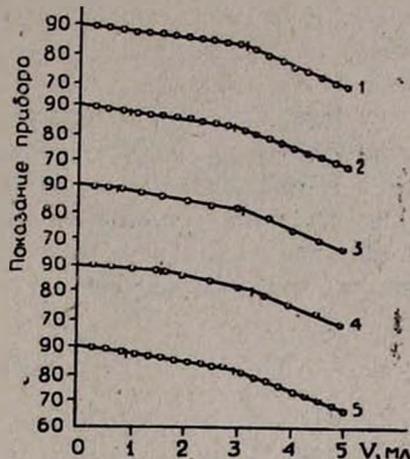


Рис. 3. Кривые титрования для разных доз облучения (*крад*): 1—0, 2—0,5, 3—3, 4—10, 5—50.

ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼԵՆ-բիս-N,N'-(ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ) ԼԱԿՆԱԿԱՆ
 γ -ՃԱՌԱԳԱՅԹՄԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
 ԱՄԻԴ-ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՅԻ ԱԴՆԵԶԻՈՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Կ. Ե. ՂԱՐԱԶՅԱՆ, Հ Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ Ե Գ. Մ. ԳՈՂՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է հեքսամեթիլեն-բիս-N,N'-(ակրիլամիդի) ճառագայթման ազդեցությունը ամիդէպօքսիդային կոմպոզիցիայի ադհեզիոն հատկությունների վրա: Հայտնաբերված է ադհեզիոն հատկությունների փոփոխությունների կախումը ճառագայթման քանակից: Ցույց է տրված, որ ադհեզիոն հատկությունների փոփոխությունները պայմանավորված են թվային

INVESTIGATION OF THE PRELIMINARY EFFECT OF β -IRRADIATION OF HEXAMETHYL-*bis*-N',N'-(ACRYLAMIDE) ON THE ADHESIVE PROPERTIES OF EPOXY-AMIDE COMPOSITIONS

N. K. KARAJIAN, G. A. KAZARIAN and G. M. POGOSSIAN

The effect of preliminary γ -irradiation of hexamethyl *bis*-N',N'-(acrylamide) on the adhesive properties of epoxy-amide compositions has been investigated. The variations in the adhesive properties depending upon the dose of irradiation have been revealed. It has been shown the former are conditioned by the formation of new active centres of acid nature. The optimum dose of irradiation has been found.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. Ч. Ризаев, Б. А. Шипилевский, А. Г. Окунь, Т. У. Ульмасов, Пласт. массы, 7, (1968).
2. R. E. Mauri, Space Materials Hand book. Eds. G. G. Gortrel et al Reading. Mass., Addison-Wesley, 1965, p 367.
3. А. М. Притожин, К. Н. Караджян, В. Т. Шуметов, ЖорХ, 7, 1870 (1971).
4. Г. А. Андреев, Г. Я. Васильев, ФТТ, 11, 222 (1969).

Армянский химический журнал, т. 35, № 8, стр. 550—552 (1982 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.314

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОХЛОРИДА АНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ОКСИРАНАМИ

Э. Г. МЕСРОПЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН, А. С. ОГАНЕЗОВ
и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 XII 1980

С целью выявления направления реакции аминокислот с α -окисями в представленной работе изучена реакция гидрохлорида антраниловой кислоты с алкилглицидилмалоновым (I—III) и алкилглицидилацетоуксусным (IV, V) эфирами при эквимолярном соотношении и нагревании.

Взаимодействием оксиранов I—III с гидрохлоридом антраниловой кислоты при 140° выделены гидрохлорид анилина, антраниловая кислота и 2-алкил-2-карбэтокси-4-хлорметил-4-бутанолид.