

1. Килинский И. М., Леви С. М. — Технология производства кинофотопленок. Л., Химия, 1973, с. 45.
2. Джеймс Т. Х. — Теория фотографического процесса. Л., Химия, 1980, с. 75.
3. Sheppard S. E., Lambert R. H., Keenon R. L. — J. Phys. Chem., 1932, v. 36, № 2, p. 174.
4. Sheppard S. E., Lambert R. H., Swinchart D. — J. Chem. Phys., 1945, v. 13, № 4, p. 372.
5. Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф. — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1965, т. 10, № 5, с. 397.
6. Пурадьё Ж., Роман Ж. — В сб. «Физическая химия фотографических процессов». М., ИЛ, 1954, с. 342.
7. Петрушкина Э. Л. — Успехи научн. фотогр., 1955, т. 3, № 2, с. 152.
8. Соловьев С. М., Родионова Н. И. — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1961, т. 6, № 6, с. 323.
9. Зимкин Е. А., Ключевич В. Ф. — Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1973, т. 18, № 6, с. 468.
10. Бурдыгина Г. И., Козлов П. В. — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 112.
11. Фридман И. М., Зенкина Л. И., Бурдыгина Г. И., Козлов П. В. — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 1, с. 124.
12. Измайлова В. Н., Боброва Л. Е., Фалаязи Б. Г., Долинный А. Н. — Успехи научной фотогр., 1974, т. 18, № 2, с. 133.
13. Тельнова М. М., Бабкин В. В., Гречко М. К. — Сб. научн. тр. ЛИКИ, Л., 1981, с. 109.
14. Нигмадянов А. А., Высота А. М., Кларк Л. Н. — Реферат сб. «Методы анализа и контроля качества продукции в хим. промышленности». М., НИИТЭХИМ, 1978, т. 5, № 1, с. 62.
15. Виноградов Г. В., Малинина А. Я. — Реология полимеров. М., Химия, 1977, с. 112.
16. Шелудко Л. — Коллоидная химия. М., ИЛ, 1960, с. 68.
17. Зимон А. Д. — Адгезия жидкости и смачивание. М., Химия, 1974, с. 12.
18. Фридрихсберг Д. А. — Курс коллоидной химии. Л., Химия, 1974, с. 171, 237.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 260—264 (1989 г.)

УДК 678.028+678.063+678.711+678.484

РОЛЬ СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ СШИВАНИЯ В МЕЖФАЗНЫХ РЕАКЦИЯХ В МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ ИЗ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. П. КАЗАНЧЯН, Б. М. ДАТУРЯН, Ф. С. КИНОЯН и Л. А. АКОПЯН

Ереванский филиал ВНИИКИ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 9 XI 1988

Показано, что сенсibiliзаторы реакции сшивания, повышая эффективность вулканизации в полимерной многослойной конструкции из несовместимых полимеров, одновременно обеспечивают межслойное (межфазное) сшивание с образованием общей вулканизационной сетки.

Библ. ссылок 5.

Для создания кабельных изделий с высокими эксплуатационными и технико-экономическими параметрами часто целесообразно применять изоляционные покрытия из двух и более слоев, сочетающие их свойства. Слои разных полимеров—фактически отдельные фазы, имеющие общую поверхность контакта. Прочность слоистого полимерного композиционного материала при определенных видах испытаний может лимитироваться величиной адгезионных сил между фазами. Большинство пар полимеров из-за несовместимости обладают недостаточной межфазной адгезией, и нахождение путей ее повышения является актуальной проблемой.

С целью повышения межслойной адгезии в двухслойную конструкцию вводят тонкий слой блок- или привитого сополимера, состоящего из фрагментов склеиваемых полимеров. Недостаток метода—отсутствие очень часто необходимых сополимеров [1].

Повышению межфазной адгезии способствовало бы образование межфазной химической связи. Однако химическое связывание фаз—задача проблематичная. О затрудненности межфазных реакций говорят факты получения термопластичных материалов при одновременном смещении и химическом сшивании систем из нескольких полимеров. При «динамической вулканизации» наряду с гелеобразованием в пределах одной фазы число привитых цепей двух полимеров мало [2]. Так, в литературе описана смесь полидиметилсилоксана с полиэтиленом, сшивание которой осуществлялось свободными радикалами, генерируемыми при интенсивных сдвиговых напряжениях [3]. Изучение системы методом экстракции показывает, что силиконовая фаза в смеси сшивается, в то время как полиэтиленовая остается несшитой. Элементный анализ продуктов экстракции говорит о наличии межфазной прививки, однако такой вывод неоднозначный, поскольку не исключается возможность экстракции непривитых цепей второго полимера.

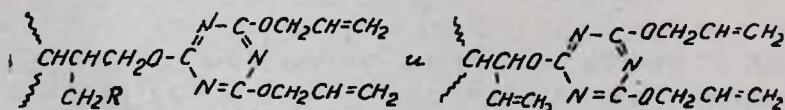
Скорости межфазных реакций, приводящих к прививке или одновременной и перекрестной сшивке, должны быть пропорциональны, помимо концентраций активных центров, также площади контакта фаз. В случае полимерных смесей площадь контакта в свою очередь пропорциональна степени взаимного диспергирования фаз. В слоистых материалах степень диспергирования фаз минимальна и, естественно, минимальны также скорости межфазных реакций, частота прививки и густота сшивки.

В Ереванском филиале ВНИИКТ нами ведутся комплексные исследования по созданию многослойных кабельных полимерных покрытий. Замечено, что, в полном согласии с теорией, если слои состоят из совместимых полимерных композиций, например, композиций на основе полиэтилена и полиэтиленпропилена, кремнийорганической и фторкремнийорганической резин и т. д., при совместной вулканизации слои превращаются в монолит, по всей вероятности, с общей вулканизационной сеткой на границе раздела слоев, т. е. с образованием химической связи между слоями.

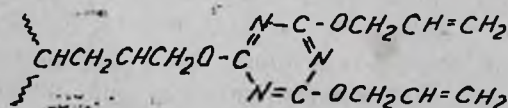
Иначе обстоит дело в случае конструкции из химически несовместимых материалов, в частности, из композиционных материалов на основе полиэтилена и кремнийорганического каучука. В тех условиях совместной вулканизации (количество пероксида, температура, давление), при которых совместимые полимерные слои превращаются в монолит, слои композиций из несовместимых полимеров, отдельно сшиваясь, не образуют общей трехмерной сетки и расслаиваются после вулканизации. Вулканизация пероксидами как полиэтилена, так и кремнийорганического эластомера происходит за счет соединения (рекомбинации) макрорадикалов. Сшивание слоев на их основе могло (в отсутствие адгезии) осуществляться путем перекрестного соединения указанных макрорадикалов, т. е. за счет межфазной реакции рекомбинации—гетерорекомбинации макрорадикалов. Однако именно эта реакция затруднена из-за гетерофазности и в принятых условиях—или вовсе не имеет места, или протекает недостаточно для сшивания слоев.

Проблему удалось решить введением в композиции обоих слоев сенсibilизаторов реакции сшивания, например, триаллилцианурата (ТАЦ), триаллилизотиоцианурата (ТАИЦ), триаллилфосфата (ТАФ).

ТАЦ-содержащие полиэтиленовая и кремнийорганическая композиции при совместной вулканизации превращаются в монолит аналогично композициям совместимых полимеров. Известно, что сенсibilизаторы, в качестве которых используют полифункциональные мономеры, увеличивают эффективность реакции сшивания [4, 5]. Первичные же радикалы генерируются пероксидом, поэтому в присутствии ТАЦ в обоих слоях, но без пероксида в одном из них монолитность двухслойной конструкции не обеспечивается. Когда макрорадикал присоединяет молекулу ТАЦ, при сохранении неспаренного электрона полимерная молекула пополняется двумя ненасыщенными (аллиловыми) группировками, способными принять участие в радикальных реакциях сшивания,



вместо одного активного центра появляются три. Прививка ТАЦ к полимерной молекуле может иметь место также за счет рекомбинации макрорадикала с радикалами ТАЦ, полученными либо с раскрытием двойной связи, либо с отрывом аллильного водорода ТАЦ каким-нибудь радикалом.



Следует отметить, что в нашем случае решение проблемы заключается не только в интенсификации реакции сшивания. В самом деле, как показали исследования, в отсутствие ТАЦ, хотя бы в одном из слоев, причем безразлично в каком, цель не достигается—слои не переходят в

монолит. Следовательно, затруднены также реакции привитых к полимеру одного из слоев молекул и радикалов ТАЦ с макрорадикалами полимера другого слоя.

Из проведенного анализа следует, что межслойное сшивание при наличии ТАЦ в обоих слоях—результат образования общей вулканизационной сетки на границе раздела фаз за счет межслойных (межфазных) реакций с участием только молекул и радикалов ТАЦ, привитых к полимерам разных слоев.

Реализуемость этих межслойных реакций объясняется тем, что молекулы и радикалы ТАЦ, привитые к полимерным цепям как боковые ветви, у границы фаз преимущественно выходят на поверхности контакта слоев, становятся стерически более доступными, чем полимерные радикалы, и реакции между ними как бы перестают быть гетерофазными.

Возможно и альтернативное объяснение: оклеивание слоев на основе композиций несовместимых полимеров—результат повышения адгезии между слоями за счет появления на поверхностях контакта привитых молекул ТАЦ. При этом работают только вандерваальсовы силы без образования межфазных химических связей. Поверхности слоев после вулканизации представляют химически не связанные между собой привитые сополимеры разнородных полимеров с общими для обоих слоев сегментами ТАЦ. Реализуется эффект «добавок, способствующих совместимости» (ДСС) [1]. Такое объяснение также подразумевает как необходимое условие наличия ТАЦ в композициях обоих слоев. Однако специальными опытами показано, что если оба слоя композиций или один из них вулканизованы предварительно, то они теряют способность сшиваться в условиях совместной вулканизации. Аналогичный эффект наблюдается также при использовании в разных слоях пероксидов с разными температурами распада, что приводит к сдвигу процессов вулканизации в отдельных слоях во времени. Между тем, и в этих случаях в межфазном слое имеются, причем в том же количестве, привитые сегменты ТАЦ, однако они не играют роли ДСС. Следовательно, альтернативное объяснение несостоятельно. Очевидно, что для сшивания слоев нужна именно полимеризационно способная насыщенная молекула ТАЦ, а не продукт его полимеризации, причем в процессе совместной вулканизации.

Таким образом, сенсibilизаторы реакции сшивания, повышая эффективность вулканизации в объеме каждого из слоев полимерной многослойной конструкции, одновременно играют исключительную роль в процессе межфазного (межслойного) сшивания и образования общей вулканизационной сетки несовместимых полимеров.

ՀԱՐՄԱՆ ՍՆՆՍԻՐԻԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ԴԵՐՆ ԱՆՀԱՄԱՏԵՂԵԼԻ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ
ԲԱԶՄԱՇԵՐՏ ԿՈՄՊՈԶԻՑԻԱՆԵՐՈՒՄ ԸՆԹԱՑՈՂ
ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐՈՒՄ

Գ. Փ. ՂԱԶԱՆՉԱՆ, Բ. Մ. ԴԱԹՈՒՐՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Վ. Ա. ՀԱԿՈԲՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ կարման ռեակցիաների սենսիբիլիզատորները, բարձրացնելով վուկանիզացման արդյունավետությունն անհամատեղելի պոլիմեր-

ներից կազմված բազմաշերտ կոմպոզիցիաներում, միաժամանակ ապահովում են միջշերտային (միջֆազային) թմիական կարումը՝ վուկանիզացիոն ընդհանուր ցանցի առաջացմամբ: Արդյունքում բազմաշերտ կոմպոզիցիան դառնում է միաձուլ:

THE ROLE OF CROSSLINKING SENSIBILIZATORS IN INTERPHASE REACTIONS PROCEEDING IN POLYLAYER COMPOSITIONS CONSISTING OF INCOMPATIBLE POLYMERS

Gh. P. GHAZANCHIAN, B. M. DATURIAN, F. S. KINOYAN and L. A. HAKOPIAN

It has been shown that crosslinking reaction sensibilizers amplify the effectiveness of vulcanization in polymeric polylayer compositions consisting of incompatible polymers and supply simultaneously interlayer (interphase) crosslinking resulted in a single vulcanized network formation. As a result of this polylayer composition transforms into monolith.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Полимерные смеси/Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена, т. 2, М., Мир, 1981, с. 39, 64, 161.
2. Там же, с. 332.
3. Falender J. K., Lindsey S. E., Saam J. C. — Polym. Eng. Sci., 1976, v. 16, № 1, p. 54.
4. Энциклопедия полимеров, М., Советская энциклопедия, 1977, т. 3, с. 256.
5. Санкина Г. А., Смирнова Н. П., Сорокин Г. А., Донця А. А. — Каучук и резина, 1984, № 9, с.16.

Армянский химический журнал, т. 42, № 4, стр. 264—266 (1989 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.725.744

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗАТИНА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН,
К. А. ГАЛОЯН и А. А. АВЕТИСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 XII 1987

С целью синтеза новых неконденсированных бигетероциклов—производных изатина—изучено взаимодействие натриевого производного изатина с 3-N-(2'-хлорэтил)-5-5-диметилгидантоином [1], N-хлорметилпирролидоном, N-хлорметилкапролактамом [2] и с хлорангидридом 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты.

Установлено, что выход соединения II увеличивается почти в 2,5 раза, если реакцию проводить в среде спирта.