

А. Я. КОРОЛЕВ, И. В. СТЕПАНОВА и С. Б. ИСАКОВА

**О СКЛЕИВАНИИ МЕТАЛЛОВ КАРБИНОЛЬНЫМ КЛЕЕМ
И ИНГИБИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ИЗ НИХ
НА ПРОЦЕСС ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 26 IV 1952)

При исследовании склеиваемости различных металлов карбинольным клеем нами было установлено, что свинец, медь и медные сплавы сильно замедляют затвердевание клея, т. е. являются ингибиторами процесса его полимеризации, в то время как сталь, цинк, хром и другие металлы ведут себя совершенно индифферентно и склеиваются без каких-либо затруднений.

Уменьшение скорости полимеризации под влиянием некоторых металлов происходит не только у карбинольного клея, представляющего, как известно (1), смесь низкомолекулярных полимеров и мономеров винил-

этинилдиметилкарбинола $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{OH})$, но, как

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

показали результаты проведенных нами экспериментов, также у стирола, эфиров акриловой и метакриловой кислот и других ненасыщенных органических соединений при применении в качестве инициатора процесса перекиси бензоила. Ингибирующее действие указанных выше металлов затрагивает, таким образом, не только вопрос о склеивании их карбинольным клеем, но имеет гораздо более широкое значение.

В литературе имеются указания на замедление полимеризации дивинила (2) и метилметакрилата (3) в присутствии меди. Что же касается свинца, то сведений об его ингибирующем действии найти не удалось. Наоборот, согласно данным И. Шайбера (4), свинец активизирует полимеризацию соединений винилового ряда при применении перекисных соединений в качестве инициатора процесса, что находится в прямом противоречии с полученными нами результатами.

В связи с тем, что вопрос об отрицательно-каталитическом действии металлов на процесс полимеризации ненасыщенных органических соединений представляет большой интерес, нами было предпринято исследование этого явления и механизма действия металлов-ингибиторов.

В настоящей статье приводятся результаты изучения полимеризации винилэтинилдиметилкарбинола в присутствии различных металлов в связи с практической задачей по склеиванию их карбинольным клеем и изысканию путей устранения трудностей склейки металлов-ингибиторов. Данные по замедлению полимеризации других ненасыщенных соединений будут изложены в отдельном сообщении.

Существенным преимуществом карбинольного клея является способ-

ность к отверждению при комнатной температуре и высокая прочность клеевых сочленений для разнообразных материалов. Прочность склеенных образцов на скалывание, по данным И. Н. Назарова (1), для неметаллических материалов (пластмассы, мрамор, стекло и др.) колеблется в пределах 100—200 кг/см², а для стали и дуралюмина достигает 250—300 кг/см². Данных по прочности склеивания других металлов, кроме стали и дуралюмина, в литературе, насколько нам известно, не имеется.

Нами была изучена склеиваемость карбинольным клеем цинка, никеля, хрома, олова, стали, дуралюмина, свинца, меди, бронзы (марки ОФ 6,5—0,15), латуни (марки Л-62), серебра и золота.

Клей готовился за 2 часа до склеивания опытных образцов. Перекись бензоила вводилась в количестве 3% от веса клея. Опыты с разными металлами ставились при одинаковой степени обработки, которая проводилась по 7-му классу чистоты поверхности (5). Отклонения склеиваемых поверхностей от плоскостности были весьма незначительны. Склеивание протекало при 18—20° в течение 2 суток. Стальные, латунные, бронзовые и дуралюминовые образцы изготовлялись из соответствующих металлов, а остальные получались путем гальванического нанесения покрытий из испытываемых металлов на стальные или латунные заготовки.

Прочность склеивания характеризовалась удельным сопротивлением разрыву σ . При испытании прочности образцов соблюдалось по возможности точное центрирование отрывающей силы, так как невыполнение этого условия ведет, как известно, к получению заниженных результатов вследствие неодновременного отрыва склеенных поверхностей друг от друга (6). Определение прочности склеенных образцов проводилось не менее чем в 5 повторениях, и отклонения величины σ в параллельных опытах от среднего значения не превышали 10%.

Согласно полученным результатам, наиболее прочно склеиваются сталь, цинк и олово, для которых σ достигает 270—320 кг/см². Никель, хром, серебро и золото уступают указанным металлам в прочности склеивания незначительно ($\sigma = 250—300$ кг). Для дуралюмина σ составляет 190—225 кг/см². Испытание склеенных образцов из этих 8 металлов после выдерживания при температуре 18—20° в течение 5 мес. показало, что их прочность при этом возрастает и достигает 300—350 кг/см², независимо от вида металла.

Другая картина наблюдается для меди, свинца, латуни и бронзы, которые сильно замедляют полимеризацию карбинола. При обычной методике склеивания, описанной выше, клей в образцах не успевает затвердеть, и они разрушаются уже от небольших усилий. Замедляющее действие этих металлов настолько велико, что при комнатной температуре процесс полимеризации карбинола в склеенных образцах заканчивается лишь через 5—6 мес., когда прочность склейки достигает 230—270 кг/см².

Попытка активизировать процесс полимеризации карбинола в присутствии металлов-ингибиторов путем увеличения содержания инициатора в клею до 12%, а также нагреванием склеиваемых образцов с нормальным содержанием перекиси бензоила при 60° в течение 20 час. не привела к положительным результатам. Клей попрежнему оставался не затвердевшим. Удовлетворительное и быстрое склеивание этих металлов было достигнуто лишь при применении предварительно сильно загустевшего клея.

Влияние длительности предварительного загустевания клея τ и его вязкости при 20° на прочность склеивания различных металлов иллюстрируется данными, помещенными в табл. 1. Время загустевания отсчитывалось от момента введения в карбинольный клей инициатора и до заклеивания образцов.

Как показали результаты измерений, прочность склеивания стали при увеличении τ от 1 до 6 час. остается неизменной. При дальнейшем загустевании клея она несколько снижается. Таким же образом ведут себя помещенные в таблице цинк, олово, никель, хром, серебро и золото. Для дуралюмина наиболее прочное склеивание наблюдается при употреблении клея, который выдерживался после введения перекиси бензоила в течение 4—5 час. Медь, латунь, бронза и свинец при употреблении клея с $\tau = 1$ —3 часа не склеиваются.

Нами установлено, что удовлетворительное склеивание наблюдается лишь при условии, если клей полимеризовался до контактирования с этими металлами не менее 4 час., а наиболее прочное — при $\tau = 5$ —7 час. За это время вязкость клея успевает достигнуть нескольких сотен пуазов, в то время как через 1—2 часа после добавки перекиси бензоила она составляет лишь 10—25 пуазов.

Таблица 1

Влияние длительности предварительного загустевания клея до заклеивания металлических образцов на их прочность

τ в часах	Вязкость клея в пуаз	σ в кг/см ²					
		сталь	дуралюмин	медь	латунь	бронза	свинец
1	11,2	270—320	200—240	< 1	< 1	< 1	< 1
3	26,6	270—320	220—260	< 1	< 1	< 1	< 1
3	53,3	275—325	240—280	< 1	< 1	< 1	< 1
4	114,5	270—320	250—300	130—150	175—210	120—140	85—100
5	226,5	270—320	250—300	230—260	230—260	230—260	180—200
6	317,0	270—320	230—270	230—260	220—250	230—260	220—250
7	546,0	225—250	230—270	220—250	220—250	200—240	220—240

Прочное склеивание свинца, меди и медных сплавов при применении сильно загустевшего клея связано, по всей вероятности, с тем, что полимеризация в начальной стадии, от момента растворения перекиси бензоила в карбинольном клее и до заклеивания образцов, беспрепятственно развивается до такой степени, что последующий контакт с металлами-замедлителями не сказывается уже на дальнейшем течении процесса вплоть до образования твердых полимеров.

Таким образом, свинец, медь и медные сплавы (бронзы, латуни) сильно тормозят процесс иницированной полимеризации винилэтинилдиметилкарбинола, вследствие чего прочного клевого шва при обычной методике склеивания не образуется. Показано, что удовлетворительное склеивание указанных металлов может быть достигнуто применением предварительно загустевшего карбинольного клея с вязкостью в 200—500 пуазов.

Поступило
23 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Н. Назаров, Усп. хим., 14, в. 1, 3 (1945). ² А. И. Савельев, О. Г. Арбидан и А. В. Златогурский, Синт. каучук, № 4, 18 (1936). ³ Л. Верещанин, В. Деревницкая и З. Роговин, ЖФХ, 21, в. 2, 233 (1947). ⁴ И. Шайбер, Химия и технология искусственных смол, 1949. ⁵ ГОСТ 2789-45. ⁶ Б. В. Дерягин и Н. А. Кротова, Адгезия. Исследования в области прилипания и клеящего действия, 1949.