

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. VII¹

B. V. Коршак, K. K. Мозгова, M. A. Школина

В процессе синтеза привитых сополимеров из полиамидов и полиэфиров, предварительно активированных озоном, было установлено, что последний, особенно при продолжительном воздействии, отрицательно влияет на механические свойства исходных полимеров [1—5]. Представлялось целесообразным изыскать другие более мягкие активаторы, способные в равной степени, как и озон, развивать реакцию прививания винильных мономеров к полимерам, не оказывая при этом отрицательного влияния на их прочность. Результаты поисков таких активаторов составляют предмет настоящего исследования.

Изучая процесс прививки винильных мономеров к полимерам, мы не раз наблюдали, что некоторые образцы пленок и волокон из полиамидов и полиэфиров способны без озонирования прививать винильные мономеры методом блочной сополимеризации. Образующийся привитый слой по своим свойствам не отличается от слоя того же полимера, привитого к озонированному образцу [4]. Рассматривая это явление, мы предположили что процесс прививки винильного мономера к исходному образцу полимера стал возможным потому, что в последнем образовались активные центры, термораспад которых и вызвал начало данной реакции. Источником активных центров в образцах могла, например, служить окислительная деструкция полимеров, развивающаяся в процессе их обычного хранения.

Таблица 1

Прививание полистирола к пленкам анида Г-669,
хранившимся различное время

Оп. №	Вид образца анида Г-669	Вес исходного образца, г	Вес образца после нагревания с мономером, г	Привес, %
1	Свежеприготовленные образцы	0,3070	0,3148	2,54
2	То же	0,2327	0,2373	1,97
3	Образцы, хранившиеся 1 год	0,2046	0,2215	8,26
4	То же	0,2130	0,2319	8,87
5	Образцы, хранившиеся 6—7 лет	0,1899	0,2801	47,49
	То же	0,1979	0,2869	44,97

Исследуя это явление, мы использовали в данной реакции пленки из смешанного полиамида анида Г-669, образцы которого синтезировали в различное время. В качестве мономера применяли стирол. В табл. 1 приведены полученные результаты. Из этих данных следует, что пленки

¹ В экспериментальной части принимали участие А. В. Засечкина и А. И. Волкова.

только что синтезированного полиамида без предварительного озонирования прививают 2–3% полистирола. В то же время пленки, полученные из смолы, хранившейся свыше 6 лет в тех же условиях, прививают полистирол в количествах от 30 до 60%. Пленки анида Г-669, приготовленного около года назад, прививают полистирол в количествах до 9%. Таким образом, выяснилось, что, используя для реакции прививания длительно хранившиеся образцы полиамида, можно вести процесс, не прибегая к активированию.

Мы предполагаем, что инициирование радикальной сополимеризации в данном случае происходит за счет реакционных групп, образующихся в полимере под влиянием атмосферных условий: кислорода и влаги воздуха и света. Однако наши поиски перекисных или гидроперекисных групп в образцах пленок, приготовленных из длительно хранившейся смолы анида Г-669 методом ИК-спектрометрии, оказались безуспешными. Возможно, что это объясняется малой концентрацией перекисных групп, не улавливаемой чувствительностью прибора.

Поскольку заметный выход привитого сополимера был найден только для состарившихся пленок, у которых наблюдалась пониженная механическая прочность, представлялось более целесообразным работать со свежеприготовленными пленками, но в присутствии активаторов.

Испытывая различные активирующие агенты, мы исследовали также влияние кислорода и воздуха при различных температурах. Результаты этих исследований позволили нам сделать заключение, что весьма эффективным фактором в развитии реакции сополимеризации служит предварительная термическая обработка образцов, во время которой возможно идет образование активных центров [6]. Последние тут же раскрываются и дают начало свободным радикалам. Одновременно происходит и распад уже имеющихся в полимере реакционноспособных групп, которые образовались раньше в процессе хранения образцов. Однако влияние кислорода или воздуха несомненно существенно, поскольку процесс протекает в воздушной среде.

Таблица 2

Влияние предварительной термообработки образцов пленок
анида Г-669 на процесс прививания к ним полистирола

Опыт, №	Вес исходного образца, г	Термообработка		Нагревание со стиролом	
		время, мин.	температура, °С	вес образца, г	привес, %
1	0,3070	Без нагревания		0,3148	2,54
2	0,1258	30	80	0,1505	19,63
3	0,1480	120	80	0,1628	10,0
4	0,1603	Без нагревания		0,2109	30,94
5	0,1414	120	80	0,2499	76,7
7	0,1428	10	80	0,1592	11,48

Примечание: 1). В опытах 1–3 использованы пленки из свежеприготовленного анида Г-669; в опытах 5, 7 — хранившегося в течение шести лет. 2). Опыт 7 проведен в токе азота.

В табл. 2 помещены результаты, показывающие, как увеличивается выход привитого сополимера для образца свежеприготовленного анида Г-669 после того, как он был выдержан в атмосфере нагретого воздуха. Рассматривая эти данные, можно видеть, что образец, который прививал не больше 2,5% (табл. 1, опыт 1), после выдерживания при $\sim 80^\circ$ оказался в состоянии привить до 20% полистирола. В той же таблице показаны аналогичные результаты, полученные для другого образца анида Г-669, приготовленного свыше шести лет назад. Из этих результатов ясно

видно, что и в данном случае тепловая обработка пленки способствует увеличению выхода привитого полистирола до 76%.

В дальнейшем оказалось, что и другие полимеры становятся активнее, если перед сополимеризацией с винильными мономерами их подвергали термообработке. Из данных табл. 3 видно, что капроновая пленка также активируется при термообработке, но несколько меньше, чем анид Г-669, даже при 100°. Рост активности во время термообработки наблюдался и для образцов полиэфирной пленки лавсан, что показано в табл. 4.

Таблица 3

**Влияние предварительной термообработки образцов пленки
капрон на процесс прививания к ней полистирола в течение
5 час. при 80°**

Вес исходного образца, г	Термообработка		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
	время, мин.	температура, °C		
0,1268	—	—	0,1208	—
0,1245	10	80	0,1293	3,85
0,1107	30	80	0,1177	6,32
0,1211	60	80	0,1317	8,75
0,1248	120	80	0,1281	2,64
0,0992	300	80	0,1014	2,21
0,1294	5	100	0,1396	7,88
0,0924	30	80	0,0998	8,00
0,1394	60	80	0,1452	4,16

Таблица 4

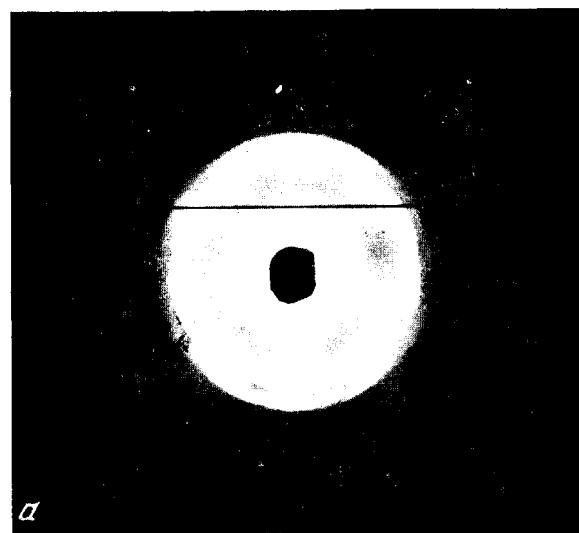
**Влияние предварительной термообработки при 80° пленки
лавсан на процесс прививания к ней полистирола**

Опыт, №	Вес исходного образца, г	Продолжительность термообработки, мин.	Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
1	0,0350	Без прогрева	0,0518	48,00
2	0,0314	10	0,0637	102,8
3	0,0272	60	0,0628	133,9
4	0,0425	120	0,0653	53,64
5 ¹	0,0319	10	0,0483	51,41
6 ¹	0,0346	60	0,0522	50,86

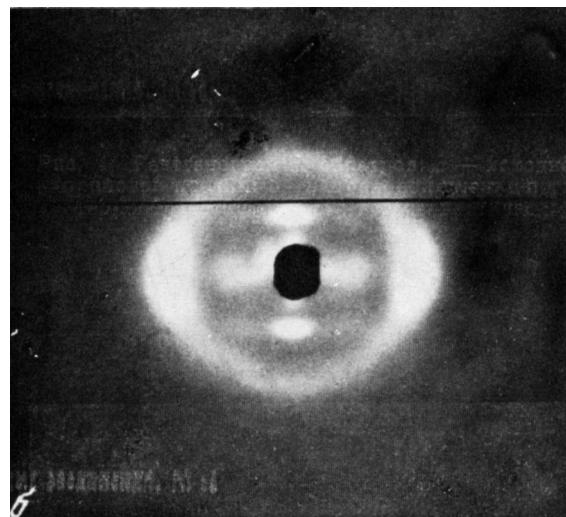
¹ Проведен в токе азота.

Интересно отметить, что образцы пленок из лавсана, прогретые не в воздушной среде, а в токе азота, также показали увеличение выхода привитого слоя полистирола по сравнению с непрогретым образцом (см. табл. 4, опыты 5, 6). Вместе с тем, сопоставляя данные опытов 5 и 6 с опытами 1—4, можно видеть, что выход привитого полистирола для образцов лавсана, выдержаных в токе азота, меньше, чем у образцов того же лавсана, прогретых в воздушной среде. Исходя из этих данных, можно сказать, что в атмосфере азота пленки активируются только за счет перекисных или гидроперекисных групп, образовавшихся ранее. При термообработке в воздушной среде наряду с распадом ранее образовавшихся реакционных центров идет образование и распад новых активных центров. Аналогичное явление наблюдалось и для образца анида Г-669, хранившегося свыше шести лет (см. табл. 2, опыт 7).

Из рассмотрения полученных экспериментальных данных следует также то, что выход привитого слоя существенно зависит от времени термообработки и почти во всех случаях снижается с ростом ее длитель-



a



b

Рис. 4. Рентгенограммы образцов: *a* — исходной капроновой пленки; *b* — капроновой пленки после термообработки при 80° в течение 2 час.

ности. Выход привитого слоя при продолжительных выдержках не повышается даже в том случае, если через прибор с образцом пленки интенсивно просасывать воздух или продувать кислород. Такие опыты были проведены, и результаты их, в частности на примере свежеприготовленного анида Г-669, показаны в табл. 5. Сопоставляя эти результаты с данными табл. 2, можно видеть существенное различие в ходе процесса сополимеризации.

Мы полагаем, что длительная термообработка образцов пленки перед сополимеризацией приводит к гибели свободных радикалов, образующихся в начальный момент прогревания образца. Причины этого явления продолжают изучаться.

В процессе наших исследований выяснилось, что термообработка полимеров не только активирует их, но и положительно влияет на механические свойства образцов. В табл. 6 приведено изменение разрывных прочностей и удлинений для образцов пленок из капрона и лавсана после термообработки при 80°. Полученные данные показывают, что у пленок из лавсана при неизменной разрывной прочности повышается разрывное удлинение (до 48,8%). В отличие от лавсана у капроновых пленок повышаются и разрывная прочность (на 20—26%) и удлинение при разрыве (до 176%).

Поскольку образцы при термообработке находились в свободном, ненатянутом состоянии, можно было предполагать, что упрочнение образцов происходит в результате их усадки. Изменение первоначальной толщины образцов пленок из капрона и лавсана после термообработки показаны в табл. 7. Как оказалось, непродолжительная термообработка образцов пленок почти не меняет их толщины. Явление усадки становится заметным лишь после длительной термообработки образцов порядка 30 мин. и больше.

Таблица 5

Влияние различных активаторов на процесс прививания полистирола к свежеприготовленному аниду Г-669

(Активирование проводили нагреванием при 80° в течение 300 мин. в токе активатора; нагревание со стиролом продолжалось 300 мин.)

Вес исходного образца, г	Активатор	Вес образца после сополимеризации, г	При-вес, %
0,2527	Воздух	0,2548	0,15
0,1448	То же	0,1473	1,72
0,1919	Кислород	0,1920	—
0,1957	То же	0,1972	0,76
0,1961	» »	0,1987	1,32

Таблица 6

Механическая прочность образцов пленок капрона и лавсана до и после термообработки при 80°

Пленка	Время нагревания, мин.	Механическая прочность	
		удлинение, %	абсолютная крепость, кГ/мм ²
Лавсан	Без нагревания	6,4	6,9
То же	60	9,5	6,9
Капрон	Без нагревания	36,8	1,5
То же	10	101,0	1,8
» »	60	58,8	1,9

Таблица 7

Определение усадки образцов пленок капрона и лавсана после нагревания их при 80°

Пленка	Время нагревания, мин.	Размеры образца		Пленка	Время нагревания, мин.	Размеры образца	
		длина × ширина, мм	толщина, μ			длина × ширина, мм	толщина, μ
Капрон	—	100×52,5	6,6	Капрон	10	91,5×47	3,8
То же	5	100×52,0	6,2	»	30	89,5×47	4,3
» »	10	100×52,0	6,3	Лавсан	—	83×29	2,0
» »	40	100×51	6,0	То же	5	83×29	2,0
» »	—	94×47	3,8	» »	10	83×29	2,0
» »	5	91,5×47	3,8				

Как уже отмечалось выше, термообработка образцов перед сополимеризацией способствует успеху этой реакции, потому что позволяет полностью раскрыть активные центры в полимере (уже имеющиеся или только что образовавшиеся). В результате этого и возникают свободные радикалы, которые инициируют дальнейшую сополимеризацию.

С целью определения свободных радикалов были сделаны попытки обнаружить их методом ЭПР, для чего отдельные образцы пленок после термообработки исследовали на соответствующей установке. Эти попытки пока не дали положительных результатов.

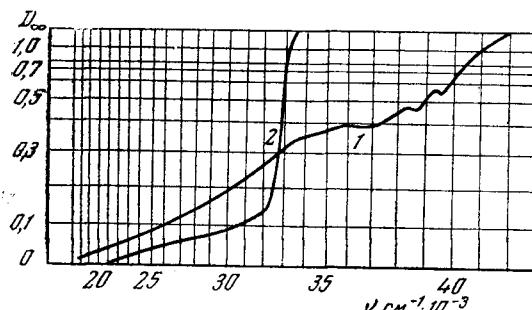


Рис. 2. УФ-спектр поглощения образцов пленки лавсана;

1 — исходный образец лавсана; 2 — тот же образец после термообработки в течение 2 час. при 80°

Структура полимера после выдерживания в атмосфере нагретого воздуха несколько изменяется, появляется большая упорядоченность цепей, что можно видеть на примере капроновой пленки (рис. 1, а и б). Весьма возможно, что большей упорядоченностью молекулы полимера можно объяснить наблюдавшееся нами улучшение механических свойств пленок после термообработки.

Исследование ИК-спектра поглощения, выполненное для полиамида анида Г-669, не показало существенных различий между исходным образцом пленки и прогретым при 80° в течение 20 мин. Некоторое различие в интенсивности полос поглощения, наблюдающееся для этих образцов, по-видимому, можно приписать небольшому различию в их толщинах.

Исследование УФ-поглощения у образцов капрона и лавсана (рис. 2) не показало различия для капроновых пленок. Однако образец пленки из лавсана существенно изменился после прогревания в течение 2 час. при 80°. При сопоставлении кривых 1 и 2 на рис. 2 ясно видно, что в результате термообработки растет поглощение в области $32-33 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, что указывает на появление новых группировок, содержащих CO-группы.

Согласно данным элементарного анализа исходных и прогретых образцов лавсана для последнего образца наблюдалось некоторое снижение содержания водорода. Это обстоятельство, по-видимому, связано со структурным изменением лавсана при термообработке, наблюдаемым в ультрафиолетовой области спектра. Капроновые пленки не изменили своего состава после термообработки. Изменения элементарного состава приведены в табл. 8. Мы не нашли также различия в удельной вязкости для исходных и прогретых при 80° образцов пленок.

Таблица 8
Элементарный состав образцов пленок до и после термообработки

Пленка	Термообработка		Элементарный состав, %		
	продолжительность, мин.	температура, °C	C	H	N
Капрон	—	—	62,09	9,78	12,06
То же	120	80	63,23	9,63	11,96
» »	10	150	62,59 62,66	9,72 9,72	12,39
Лавсан	—	—	62,38	4,34	Нет
То же	120	80	62,54 62,68	3,84 3,84	Нет

Экспериментальная часть

В стеклянный цилиндрический сосуд, снабженный пробкой и отводной хлоркальциевой трубкой, вносят образец пленки полимера (капрона, лавсана и др.). Предварительно пленку высушивают до постоянного веса и взвешивают. Прибор погружают в термостат с температурой 80° и выдерживают нужное для опыта время.

При непродолжительной выдержке (1—5 мин.) температура воздуха внутри прибора будет несколько ниже 80°. При выдержке, равной 7—10 мин., температура воздуха в приборе становится близкой 80°. Прогретый образец пленки тотчас же опускают в стирол, после чего ведут сополимеризацию при 80°, в течение 5 час. По окончании выдержки образцы пленок кипятят в бензолом и высушивают в вакууме до постоянного веса, после чего определяют вес привитого полистирола.

В настоящем исследовании применяли производственные пленки капрона и лавсана. Полиамид анид Г-669 был синтезирован нами, причем пленку отливали из спиртового раствора.

Определение разрывной прочности и разрывного удлинения образцов пленок выполнено во ВНИИС. Спектры ИК- и УФ-поглощения сняты в лаборатории И. В. Обреимова. Рентгенограммы образцов пленок сняты в лаборатории А. И. Китайгородского.

Авторы выражают признательность сотрудникам всех лабораторий, принявшим участие в настоящем исследовании.

Выводы

1. Показана возможность получения привитых сополимеров на основе полиамидных и полиэфирных пленок и винильных мономеров без применения озона.

2. Найдено, что предварительное выдерживание пленок в атмосфере нагретого воздуха является эффективным средством, активирующим реакцию сополимеризации полимеров с винильными мономерами.

3. Установлено, что механические свойства полиамидных и полиэфирных пленок улучшаются после непродолжительной термообработки.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступило в редакцию
3 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 651.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1573, 1959.
5. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1604, 1959.
6. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 2, 957, 1960.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS

V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina

Summary

The possibility of the ozone-less grafting of vinyl monomers onto polymer articles has been investigated. The influence of a number of factors — oxygen, air, heat — on the course of the copolymerization has been studied. It has been found that preliminary thermal treatment of films for a short time activates the copolymerization process. After thermal treatment film specimens exhibit improved mechanical properties.