

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. VIII¹

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

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами была показана возможность получения привитых сополимеров из полиамидных и полиэфирных пленок без применения озона. Тогда же было найдено, что реакция сополимеризации протекает с лучшим выходом, если образцы пленок предварительно выдержаны в атмосфере нагретого воздуха в течение непродолжительного времени.

В настоящем сообщении приводятся результаты, полученные при прививании стирола к капроновому волокну, причем активирование капрона достигалось путем термообработки волокна.

Ранее [2] было показано, что капроновые пленки недостаточно активируются, если их выдержать непродолжительное время в термостатированной бане при 80°. В данном исследовании мы провели широкое изучение условий термообработки в пределах от 80 до 150°. Опыты проводили таким образом, что образец волокна, помещенный в стеклянный прибор, вносили в баню, заранее термостатированную при определенной температуре. В первые минуты выдержки температура внутри прибора с волокном была намного ниже температуры бани, но через 8—10 мин. эта разница сглаживалась. Для удобства обсуждения в настоящем исследовании указываются температуры термостатированной бани.

В более ранних исследованиях [3] нами сообщалось, что ориентация цепей в полимере затрудняет прививку к нему винильных мономеров. Поэтому для данного исследования применяли образцы неориентированного капронового волокна и моноволокна (лески).

На рис. 1, а, б и в показано влияние продолжительности термообработки волокна при различных температурах на выход привитого к нему полистирола (приведены средние данные из отдельных опытов). Кривая 1 рис. 1, а показывает результаты сополимеризации стирола с волокном, предварительно выдержаным в термостате при 80° в атмосфере азота.

Наилучший выход привитого полистирола соответствует двадцатиминутной выдержке волокна в термостате при 80°. Отсюда следует, что в течение первых двадцати минут идет процесс образования активных центров, которые инициируют дальнейшую сополимеризацию волокна со стиролом. Продолжение нагревания волокна в этих условиях не вызывает дальнейшего окисления, поскольку процесс протекает в атмосфере азота. Как показывает кривая 1, образец, прогретый 45 мин., ничем не отличается по выходу привитого слоя от образца, прогретого 2 час.

Иначе происходит процесс термообработки волокна, если он проводится в воздушной среде (при той же температуре бани, равной 80°). Из рис. 1, а видно, что полученная экспериментальная кривая 2 имеет два максимума. Первый из них совпадает по величине с максимумом на кривой 1, показанной на рис. 1, а, но сдвинут к оси ординат. Этот максимум, по-видимому, обязан наличию активных центров, возникших в образце

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

еще до термообработки. Поскольку термообработка волокна проводится в воздушной среде, то по мере нагревания оно начинает снова окисляться за счет нагретого воздуха. Происходит повторное образование активных групп, причем наилучшим временем является одн часовая выдержка при 80° .

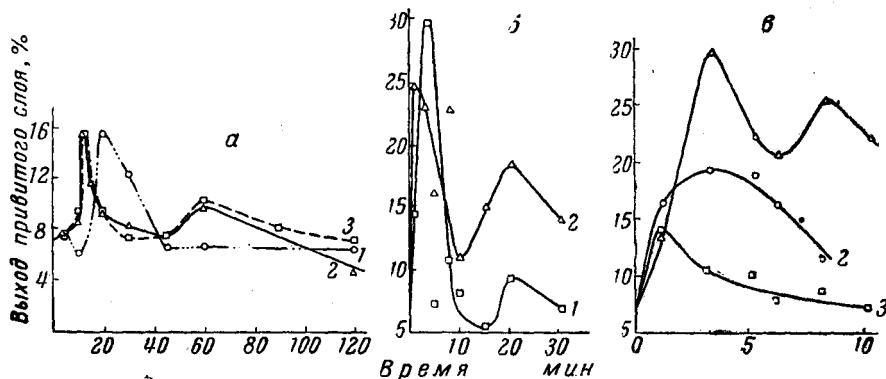


Рис. 1. Влияние длительности термообработки на процесс сополимеризации неориентированного капронового волокна со стиролом: а — при $80-90^{\circ}$; б — при 100° ; в — при $110-150^{\circ}$.

а: 1 — при 80° в токе азота; 2 — при 80° на воздухе; 3 — при 90° на воздухе. б: продолжительность сополимеризации: 1 — 5 час. при 80° ; 2 — 8 час. 30 мин. при 80° . в: продолжительность сополимеризации — 8 час. 30 мин. Волокно нагревали: 1 — при 110° ; 2 — при 120° ; 3 — при 150° .

Повышение температуры термообработки до 90° ускоряет образование активных групп за счет продуктов окисления, существующих в полимере, что можно видеть из сопоставления кривых 3 и 1 на рис. 1, а. Затем происходит дальнейшее окисление волокна, которое приводит к образованию новых продуктов окисления и образования активных центров. Сопоставляя кривые 2 и 3 можно видеть, что они очень похожи друг на друга.

Повышение температуры термообработки волокна до 100° показано на рис. 1, б. Кривые, изображенные на этом рисунке, различаются по времени сополимеризации волокна со стиролом (5 час. для кривой 1 и 8 час. 30 мин. для кривой 2). Как видно, при сопоставлении кривых они совершенно одинаковы по форме, но различаются по величине выхода привитого полистирола. Как и следовало ожидать, выход привитого полистирола увеличивается по мере роста длительности сополимеризации. Сравнение полученных кривых с ранее описанными показывает, что с повышением температуры образование активных центров в волокне ускоряется.

Поэтому, изучая поведение волокна при более высоких температурах (110 , 120 , 150°), мы применяли главным образом непродолжительные выдержки (см. рис. 1, в). Было найдено, что наилучший выход привитого полистирола получается, если волокно выдержать в термостате при 110° 3 мин. (кривая 1). За это время волокно вместе с прибором не успевало прогреться до 110° , поскольку прибор вносили вместе с волокном в термостат, а не заранее. Истинная температура внутри прибора с волокном соответствовала $\sim 90^{\circ}$.

Возвращаясь к рис. 1, а и б, можно сказать, что наилучший выход полистирола для образцов, термостатированных при 100° , наступал через 5 мин. и при 90° — через 15 мин. Во всех случаях при данной продолжительности времени температура внутри прибора была близка к 90° . Отсюда можно сделать вывод, что наилучшей температурой для образования активных центров в волокне должна быть температура, близкая к 90° . Из кривых 2 и 3, рис. 1, в видно, что повышение температуры до 120 и 150° приводит к худшим результатам. Можно думать, что для термообработки волокна

К статье Коршака В. В. Слинкина А. А. и др.

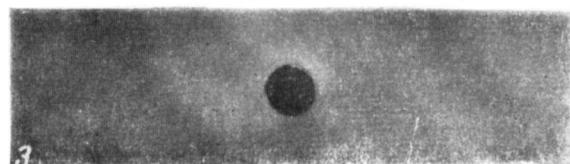
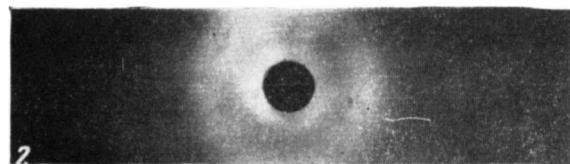
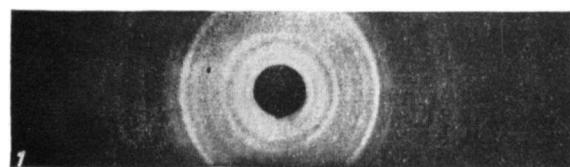


Рис. 3. Рентгенограммы смешанных координационных полимеров *bis*-(8-оксихинолил)метана и 4,4'-*bis*-(ацето-ацетил)фенилового эфира с: 1 — медью; 2 — кобальтом; 3 — цинком

К статье В. В. Коршака, К. К. Мозговой, М. А. Школина

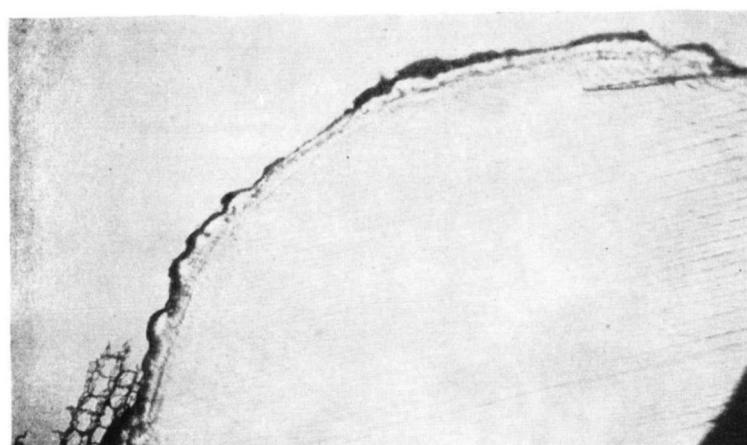
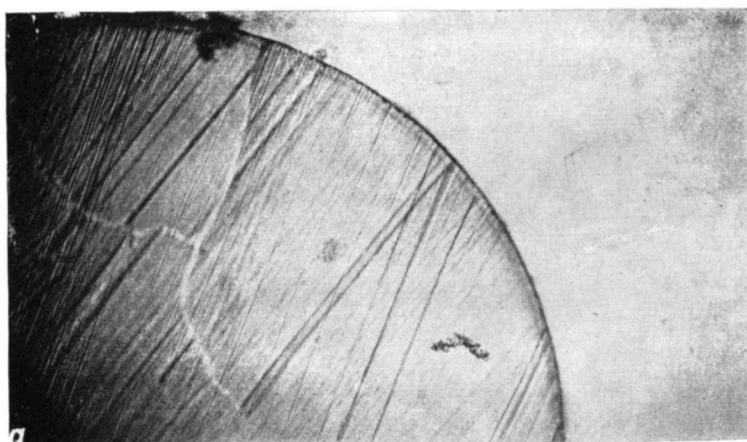


Рис. 3. Микрофотография среза моноволокна (увел. 70): а — исходного; б — с привитым полистирольным слоем

при 150° достаточны выдержки, отвечающие не больше, чем долям секунды.

В процессе настоящего исследования измерялась вязкость образцов волокна с привитым полистирольным слоем и для некоторых образцов —

Таблица 1

Вязкость и молекулярный вес привитого полистирольного слоя

Опыт №	Температура прогрева, $^{\circ}\text{C}$	Время прогрева, мин.	Выход привитого сополимера, %	Удельная вязкость в трикрезоле при 25°		Удельная вязкость привитого слоя в толуоле	Молекулярный вес
				образца с привитым слоем ¹	привитого слоя		
1	100	5	11,26	0,76	0,70		
2	110	1	22,59	0,85	0,93	1,78	64603
3	110	3	16,24	0,74	0,76		
4	110	5	22,25	0,78	0,85	1,64	56490
5	110	10	23,61	0,80	0,93		
6	120	1	16,74	0,76	0,77		
7	120	3	19,80	0,73	0,88		
8	120	5	19,09	0,79	0,79		
9	120	10	19,87	0,88	0,77		
10	150	1	14,57	0,68	0,63		
11	150	3	10,54	0,70	0,46		
12	150	5	10,38	0,65	0,41		

¹ Удельная вязкость исходного волокна в трикрезоле при 25° равна 0,68.

вязкость этого слоя (после отделения его от полиамида обработкой соляной кислотой). Полученные данные помещены в табл. 1. Из этих данных видно, что, несмотря на одинаковые условия сополимеризации (8,5 час. при 80°), вязкость образца изменяется в довольно широких пределах. Это связано, по-видимому, с различным режимом прогревания волокна перед сополимеризацией со стиролом. Оптимальную удельную вязкость наблюдали у привитого полистирола, снятого с такого образца волокна, которое было прогрето перед сополимеризацией в течение 1 мин. при 110° (опыт 2). Вычисленный для этого слоя молекулярный вес соответствует 64000 [4].

Из этой же таблицы видно, что к образцам волокна, прогретым при 120° , прививаются полистирольные слои с меньшей удельной вязкостью. Последняя становится еще меньшей, если волокно прогревать перед сополимеризацией при 150° (опыты 10—12).

Таким образом, судя по результатам определения вязкости привитых образцов, можно считать, что температура термообработки волокна, равная 150° (в бане), является слишком высокой, что неблагоприятно отражается на последующей реакции сополимеризации волокна со стиролом. Наилучшей температурой термообработки волокна, по-видимому, нужно считать 110° при длительности 3 мин. (90° внутри прибора с волокном).

Выше мы упоминали, что с целью получения максимального выхода привитого слоя процесс сополимеризации проводили иногда с большими выдержками и при различных температурах. В табл. 2 показаны полученные результаты. Можно видеть, что опыты, проводившиеся длительное время при 50° , не дали существенных результатов. Возможно, что эта температура оказалась слишком низкой для того, чтобы реакция сополимеризации успешно развивалась.

Наилучшие результаты были получены в опыте 5, который был проведен с постепенным повышением температуры от 50 до 80° . Аналогичные данные были получены для капронового моноволокна (лески) (см. опыт 1, табл. 2). Следует отметить, что в этом опыте привитый слой полистирола, отделенный от полиамида растворением последнего в соляной кислоте,

Таблица 2
Влияние различных температурных условий на процесс прививания стирола

Опыт ¹ , №	Полимер	Навеска, г	Сополимеризация		Вес образца после сополимеризации, г	При-вес, %	Удельная вязкость в трикрезоле	
			продолжительность	температура, °C			полученного образца	привитого слоя
1	Капроновое моноволокно	0,4196	9 час. 45 мин.	50	0,4643	10,6	0,64	1,06
			7 » 20 »	60				
			7 » 25 »					
			20 » 30 »					
			45 » 00 »					
2	То же	0,2998	61 час. 35 мин.	80	0,3689	23,04	0,80	0,37 ² растворим неполностью
3	То же	0,3645	61 час. 35 мин.	80	0,4166	14,29	0,82	
4	Неориентированное капроновое волокно	0,8146	47 час. 10 мин.	50	0,8085			
5	То же	0,8148	5 час. 15 мин.	50	0,9230	13,27	0,67	0,60
			5 » 50 »	60				
			6 » 00 »	70				
			5 » 35 »	80				
			22 » 40 »					
6	То же	0,8147	1 час. 00 мин.	80	0,8996	10,42		
			6 » 00 »	40				
			10 » 00 »	50				
			9 » 00 »	60				
			6 » 00 »	70				
			10 » 00 »	70—80				
			42 » 00 »					

¹ В опытах 1—3 образцы перед сополимеризацией выдерживали при 100° 10 мин., в опытах 4, 5, 6—5 мин.

² Молекулярный вес привитого слоя, определенный измерением вязкости растворимой части в толуоле, равен 79440.

оказался линейным полимером и нацело растворялся в трикрезоле. В опыте 2, проведенном при 80° без постоянного подъема температуры, этот слой неполностью растворялся в трикрезоле. Молекулярный вес растворимой части образца привитого слоя был измерен определением вязкости толуольного раствора при 30° [4] и оказался равным 79440, что соответствует коэффициенту полимеризации 762. Однако эта цифра не является точной, потому что в том же образце после элементарного анализа было найдено 4,66% азота. Присутствие азота в привитом полистирольном слое объясняется тем, что последний остается связанным с частью полиамида.

Присутствие азота в полистирольном слое наблюдалось нами ранее [5] и послужило одним из подтверждений схемы реакции, приведенной там же. Вместе с тем, наличие 4,66% азота в полистирольной цепи изменяет молекулярный вес каждого звена этой цепи в сторону увеличения. Поэтому вычисленный коэффициент полимеризации в действительности будет несколько ниже.

На примере привитого сополимера полистирола с моноволокном наглядно видно, что процесс прививки прежде всего затрагивает поверхностные слои полимера. На рис. 2 изображен привитый полистирольный слой, выделенный из привитого сополимера обработкой кислотой. Этот привитый полистирольный слой представляет собой полую трубку. Для

наглядности полая трубка показана на рисунке с продетым сквозь нее образцом исходного моноволокна. На рис. 3 (вкл. стр. 1628—1629) показана микрофотография среза исходного моноволокна (а) и волокна с привитым полистирольным слоем (б). Из сравнения этих фотографий явно виден поверхностный характер прививки.

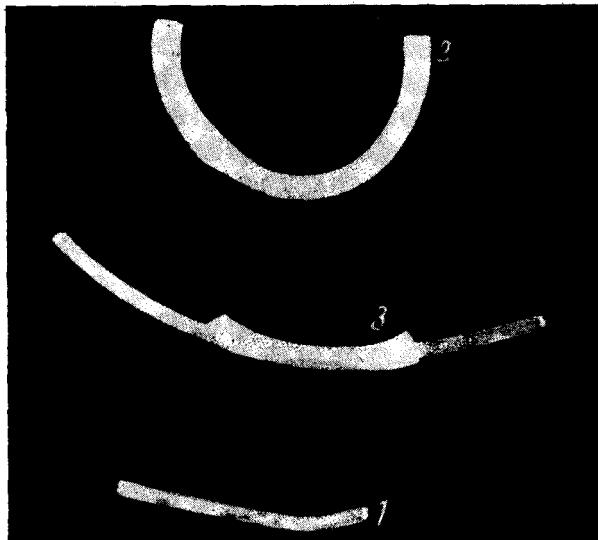


Рис. 2. Фотография образца привитого полистирольного слоя:

1 — образец моноволокна после сополимеризации со стиролом;
2 — привитый слой полистирола, выделенный обработкой кислотой; 3 — тот же привитый слой с продетым сквозь него новым образцом моноволокна

Экспериментальная часть

Объекты исследования — производственные образцы моноволокна и неориентированного волокна из капрона.

Стирол очищен от ингибитора промывкой щелочью и водой. Перегнан в вакууме в токе азота. Отбирали фракцию, кипящую при 44° (25 мм).

Образец волокна вносили в стеклянный прибор, описанный ранее [2], и помещали его в термостатированную баню.

Волокно по окончании термообработки тотчас же подвергали сополимеризации со стиролом при 80° в токе азота. После сополимеризации образцы кипятили с бензолом для удаления гомополимера. Отмытые образцы высушивали до постоянного веса. Удельную вязкость определяли измерением времени истечения 0,5%-ных растворов образцов в трикрезоле при 25°. Удельную вязкость в толуоле определяли для 0,5%-ных растворов некоторых образцов при 30°.

Выходы

1. Найдено, что процесс сополимеризации капронового волокна со стиролом может быть активирован предварительной термообработкой волокна.

2. Оптимальные условия термообработки соответствуют выдержке волокна при ~90° в течение 3 мин.

3. Показана возможность получения на капроновом волокне привитого полистирольного слоя с выходом до 30% и молекулярным весом, доходящим до 60—80 тысяч.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., **2**, 957, 1960.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., **3**, 1462, 1961.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., **1**, 1364, 1959.
4. A. J. Goldberg, W. R. Hohenstein, H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **2**, 503, 1947.
5. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, **122**, 609, 1958.

SYNTHESIS OF GRAFT POLYMERS. VIII

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

Summary

The effect of the thermal treatment of capron fiber on its copolymerization with styrene has been investigated. Such treatment has been shown to produce active centers in the fibers. Optimal conditions for the synthesis of graft copolymers on the basis of capron fiber and styrene have been established.