

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. IX

*В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина,
Б. Н. Коростылев, О. Я. Липовецкая, А. П. Засечкина**

Ранее [1] было показано, что пленки из полиэтилентерефталата, активированные озоном, способны к прививке винильных мономеров. Позже [2] мы нашли, что вместо озона можно использовать нагретый до 100—110° воздух, в атмосфере которого нужно выдержать пленки перед прививкой полистирола. Продолжительность такой термообработки составляла 1—5 мин. Впоследствии мы распространяли указанный метод активации на процесс сополимеризации пленок полиэтилентерефталата с другими мономерами. Результаты этого исследования составляют предмет настоящего сообщения.

Объектами изучения служили образцы пленок полиэтилентерефталата различного происхождения — лавсана, хостафана и кронара. В качестве мономеров применяли 2-метил-5-винилпиридин, винилпирролидон, акриловую кислоту и смеси мономеров: метилметакрилата с акрилонитрилом и эпоксидной смолой, метилметакрилата с метакриловой кислотой, растворяжа желатины в акриловой кислоте и некоторые другие.

Выбор данных мономеров определялся стремлением повысить адгезию исходной пленки из полиэтилентерефталата к фотографическому эмульсионному слою, содержащему желатину. Известно, что пленка из полиэтилентерефталата без привитого слоя такой адгезией почти не обладает. К тому же отсутствие общего растворителя для лавсана и желатины чрезвычайно затрудняет нанесение последней на пленку.

Методика работы состояла в том, что образцы пленок полиэтилентерефталата различного происхождения (отечественного — лавсана, немецкого — хостафана (Chostafan) и американского — кронара (Cronar)) подвергали кратковременной термообработке в течение нескольких минут в термостате при 100°. По окончании термообработки образцы опускали в соответствующий мономер или в смесь мономеров и нагревали нужное по условиям опыта время при температурах, определяемых также условиями данного опыта (от 40 до 80°). Полученные пленки обрабатывали растворителем (бензол, вода и т. п.) и высушивали до постоянного веса, после чего определяли вес привитого слоя.

Адгезию желатинового слоя на полученном привитом слое определяли по пятибалльной системе. Фотографический эмульсионный слой поливали на привитую поверхность, после чего образец пленки высушивали. Затем определяли прочность держания в сухом и увлажненном водой состоянии методом косого разрыва.

Механические свойства пленок определяли на динамометре типа Шоппер. Образцы испытывали по методике, принятой для образцов кино-пленочной основы, за исключением размера образцов. Испытуемые образцы пленок имели ширину 8 мм и длину между зажимами 10 мм. Скорость растяжения пленок составляла 10 см/мин.

* В экспериментальной части принимала участие А. И. Волкова.

Изменение поглощения в УФ-части спектра определяли на спектрофотометре с быстро действующей саморегистрирующей приставкой.

Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты, полученные для некоторых образцов привитых сополимеров полиэтилентерефталата. Прежде всего нужно отметить, что по сравнению с образцами лавсана образцы хостафана и кронара не дают существенных преимуществ ни в смысле выхода привитого слоя, ни в смысле держания желатинового слоя. Поэтому мы сочли нецелесообразным применять в дальнейших исследованиях образцы кронара и хостафана и использовали только пленки отечественного полиэтилентерефталата — лавсана.

Таблица 1

Сополимеризация различных образцов пленки полиэтилентерефталата с винильными мономерами

* Температура термообработки равна 100°.

Из той же табл. 1 видно, что 2-метил-5-винилпиридин в условиях длительной сополимеризации (26,75 часа), которую проводили с постепенным повышением температуры от 50 до 70°, прививается к полиэтилентерефта-

лату с очень большим выходом — до 400%, однако полученный образец был очень жестким и непрозрачным. Поэтому мы сочли нецелесообразным прививку столь большого слоя поли-2-метил-5-винилпиридина и не испытывали данный образец на адгезию с желатиной. Если привить меньшее количество 2-метил-5-винилпиридина (до 5—6%), то такие образцы лавсана обладают прозрачностью, но имеют слабую адгезию к желатине, как это показано в табл. 1 (опыты № 1—4).

Подобные результаты были получены и для образцов лавсана с привитым слоем из поливинилпирролидона (опыты № 9 и 10, табл. 1).

Прививка к лавсану смеси эпоксидной смолы и метакриловой кислоты в соотношении 1 : 5 приводит к получению положительного результата (опыт № 21, табл. 1). При замене в этой смеси метакриловой кислоты стиролом адгезия привитого сополимера ухудшается (опыт № 20, табл. 1).

Карбонольный клей, привитый к лавсану вместе с метилметакрилатом в соотношении 1 : 5, дает привитый сополимер, у которого адгезия к желатине оценена на «3» — (опыт № 23, табл. 1).

Удовлетворительная адгезия к желатиновому слою была найдена для привитого сополимера лавсана и метакриловой кислоты с метилметакрилатом, что можно видеть из результатов табл. 2.

Таблица 2

Сополимеризация образца лавсана со смесью метилметакрилата и метакриловой кислоты *

Опыт. %	Вес образца, г	Соотношение метилметакрилата и метакриловой кислоты	Сополимеризация		Вес образца после сополи- меризации, г	Привес, %	Оценка прочности держания
			время, часы	температура, °С			
1	0,1013	1 : 4	19,33	7,5 6 5,83 70	0,1076	6,21	3+
2	0,7894	1 : 4		15,25	0,8138	3,09	4
3	0,4055	4 : 1		15,25	0,4237	4,48	3+
4	0,3782	1 : 6		15,25	0,3787	0,15	4
5	0,3034	6 : 1		15,25	0,3093	1,94	3+

* Термообработку проводили в течение 10 мин. при 100°.

Полученные положительные результаты показывают, что для обеспечения прочного держания желатинового слоя на полиэфирной пленке лавсан достаточно привить к ней небольшой слой из вышеуказанной смеси мономеров. Как видно из опыта № 4, табл. 2, прививка очень небольшого слоя смеси метакриловой кислоты и метилметакрилата вполне достаточна для того, чтобы обеспечить хорошее держание желатинового слоя. Изменение соотношений мономеров в вышеуказанной смеси не оказывает никакого влияния на ход процесса прививки. Заменяя в данной смеси метакриловую кислоту на акрилонитрил, мы получили несколько меньшую, но все же вполне удовлетворительную адгезию пленки к желатине (табл. 1, опыт № 12). Нами была сделана попытка привить также на пленку из лавсана поверхностный слой из желатины. С этой целью реакцию вели с раствором желатины в безводной акриловой кислоте. Полученные результаты приведены в табл. 3. Рассмотрение экспериментальных данных, помещенных в табл. 3, показывает, что прививка желатины к пленке лавсан обеспечивает хорошую адгезию последней к фотографическому эмульсионному слою. Как видно из опытов № 5—8 и № 10 той же таблицы, для придания адгезионных свойств пленке достаточно привить к ее поверхности слой, по весу не превышающий 2% [3].

Образцы приготовленных привитых сополимеров лавсана с полиметилметакрилатом и полиметакриловой кислотой, а также с привитым слоем из смеси желатины и полиакриловой кислоты представляют собой совер-

шенно прозрачные бесцветные пленки, которые отличаются от исходного образца лавсана несколько большей толщиной. Нами были исследованы некоторые свойства полученных привитых сополимеров с целью нахождения изменений по сравнению с исходными образцами лавсана.

Таблица 3

Сополимеризация образцов пленки лавсана со смесью желатины и акриловой кислоты при 50°

Опыт, %	Вес образца, г	Термообработка		Продолжительность сополимеризации, часы	Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %	Оценка прочности держания
		время, мин.	температура, °C				
1	0,1501	3	120	28,75	0,1539	2,53	4
2	0,1856	2	120	28,75	0,1891	1,88	4
3	0,1889	1	120	28,75	0,1924	1,85	4
4	0,1766	1	110	28,75	0,1821	3,11	3+
5	0,6635	10	100	28,75	0,7764	17,0	4+
6	0,1287	10	100	28,75	0,1322	2,72	4
7	0,1355	10	100	5	0,1363	0,59	3+
8	0,1365	10	100	5	0,1388	1,61	3+
9	0,1475	10	100	10	0,1502	1,83	4
10	0,2271	3	90	28,75	0,2271	1,85	4

П р и м е ч а н и я. 1. Концентрация раствора желатины в акриловой кислоте (опыт 1—3) не была точно определена. 2. Примерная концентрация желатины в растворе (опыт 4—6) составляла меньше 0,1%.

Прививка поверхностного слоя к лавсану в случае обеих смесей мономеров приводит к потере способности лавсана растворяться в трикрезоле. Образцы полученных сополимеров только набухают в крезоле, но не растворяются в нем, вследствие чего мы не могли измерить вязкость образцов после прививки.

Таблица 4

Результаты механических испытаний исходных образцов пленки лавсан и образцов с привитым слоем из: 1) метилметакрилата и метакриловой кислоты и 2) желатины и акриловой кислоты

Образец, №	Испытуемый образец пленки	Разрывная прочность, kG/mm^2	Разрывное относительное удлинение, %
1	Исходный	23,65	244
2	Выдержан 5 мин. в нагретом до 100° воздухе	23,4	258
3	Привитый сополимер с метакриловой кислотой и метилметакрилатом	26,0	160
4	То же	24,6	180
5	Привитый сополимер с акриловой кислотой и желатиной	24,8	180
6	То же	26,8	195

В табл. 4 приведены результаты механических испытаний образцов пленок из лавсана до и после прививки к ним смесей винильных мономеров. Из данных этой таблицы видно, что прививка указанных мономеров несколько снижает разрывное удлинение образцов, но не сказывается на разрывной прочности, которая при этом немного увеличивается.

Изучались также изменения в оптических свойствах образцов лавсана до и после прививки вышеуказанных смесей мономеров.

На рисунке сопоставлены спектры поглощения в УФ-области, снятые для образцов исходного лавсана и привитых сополимеров: 1) с полимет-

криловой кислотой и полиметилметакрилатом и 2) с желатиной совместно с акриловой кислотой. Из рисунка видно, что спектры всех трех образцов мало отличаются друг от друга.

Исследовались также изменения в спектрах ИК-поглощения исходного и привитых образцов лавсана. Не было обнаружено никаких изменений в спектрах после прививки обеих вышеуказанных смесей. Ввиду полной идентичности эти спектры не приводятся в настоящем сообщении. Аналогичные результаты мы получили после того, как были сняты рентгенограммы исходного и привитых образцов пленки лавсана. Полученные результаты указывают на то, что поверхностная прививка к лавсану небольшого слоя из других полимеров не оказывается на изменении степени упорядоченности исходного образца пленки.

Авторы выражают благодарность сотрудникам оптической и рентгеноструктурной лабораторий ИНЭОС АН СССР Н. А. Чумаевскому, Л. П. Лариной и Д. Я. Цванкину за снятие спектров образцов пленок.

Выводы

1. В результате прививки к лавсану винильных мономеров повышается адгезия пленки к желатине.
2. Наилучшую адгезию к желатиновому слою показали образцы привитых сополимеров лавсана и: а) метилметакрилата и метакриловой кислоты; б) желатины и акриловой кислоты.
3. Для получения удовлетворительной адгезии лавсана к желатину достаточно привить к поверхности пленки небольшой слой вышеуказанных мономеров, не превышающий 2—3% от веса образца пленки.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

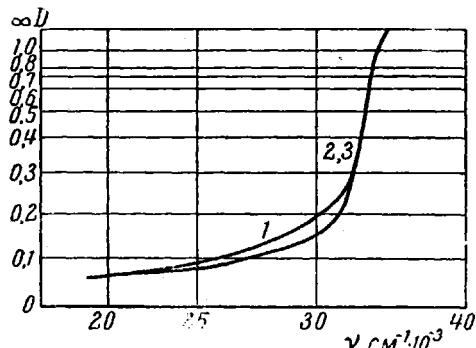
1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина. Высокомолек. соед., 1, 1604, 1959.
2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 4, 1462, 1961.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Б. Н. Коростелев, О. Я. Липовецкая, Авторское свидетельство, № 139835, 21.XI.1960 г.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. IX.

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina, B. N. Korostylev,
O. Ya. Lipovetskaya, A. P. Zasechkin*

S um m a ry

Graft copolymers of polyethyleneterephthalate and vinyl monomers have been synthesized. The studies were made on various specimens of films (lavsan, hostafan and kronar). The grafting of the vinyl monomers was carried out by the block polymerization method, the films being preliminarily activated by being kept in hot air. The following monomers were used: methyl methacrylate, acrylic and methacrylic acids, acrylonitrile, styrene, 2-methyl-5-vinylpyridine, vinylpyrrolidone, as well as epoxide resin carbinol cement and a solution of gelatin in acrylic acid. The graft copolymers were tested for adhesiveness to the gelatin layer of a photographic emulsion. The best adhesive properties were exhibited by 1) lavsan and methyl methacrylate with methacrylic acid and 2) lavsan and gelatin with acrylic acid.



Спектры поглощения в УФ-области:
1 — исходный образец лавсана; 2 — тот же образец с привитым слоем из смеси желатины и акриловой кислоты (привес 3%); 3 — тот же исходный образец с привитым слоем из смеси метилметакрилата и метакриловой кислоты (привес 6,5%). Толщина пленки 50 μ .