

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Х. ПРИВИВАНИЕ СТИРОЛА К ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ  
(ЛАВСАНУ)*В. В. Коршак, К. К. Мозгова, С. Н. Круковский*

В предыдущих сообщениях [1—6] указывалось, что полиамиды и полиэфиры, предварительно обработанные озоном или кислородом воздуха, при нагревании способны образовывать с винильными мономерами привитые сополимеры. Метод прогрева изделий из полиэфиров и полиамидов на воздухе с целью активации их поверхности выгодно отличается от других методов (предварительное озонирование, облучение) по целому ряду показателей. Прежде всего непродолжительный прогрев исходных образцов в атмосфере воздуха при сравнительно невысокой температуре ( $100^{\circ}$ ) не оказывает отрицательного влияния на механические свойства полимера; в некоторых случаях наблюдается даже улучшение механических показателей [5]. Этот метод прост, доступен и позволяет получать привитые сополимеры с высоким содержанием винильного полимера.

Настоящая работа представляет собой результат более детального исследования изучавшегося нами ранее процесса прививания стирола к лавсану с помощью метода предварительного активирования нагретым воздухом, а также некоторых свойств полученных привитых сополимеров.

## Экспериментальная часть

В настоящей работе использовали образцы производственной пленки из полиэтилентерефталата (лавсана), ориентированные в двух направлениях. Предварительно образцы промывали холодным, а затем, в течение 1 часа, кипящим бензolem и сушили.

Таблица 1

Изменение приведенной вязкости ( $\eta_{\text{пр}}^*$ ) привитых сополимеров в зависимости от количества привитого слоя полистирола

| Выход привитого слоя полистирола, %<br>к весу исходного лавсана | $\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле | Выход привитого слоя полистирола, %<br>к весу исходного лавсана | $\eta_{\text{пр}}$ в трикрезоле |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------|
| 0   | 0,570                           | 99,1  | 1,379                           |
| 9,35  | 0,702                           | 106,7   | 1,569                           |
| 14,2  | 0,720                           | 120,0   | 1,406                           |
| 32,5  | 0,939                           | 146,5   | 1,435                           |
| 50,7  | 1,098                           | 195,0   | 1,229                           |
| 74,0  | 1,280                           | 255   | 1,254                           |
| 85,2  | 1,377                           |   |                                 |

\*  $\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/c$ ;  $c = 0,5 \text{ г}/100 \text{ мл}$ , температура  $25^{\circ}$ .

в вакууме при  $60^{\circ}$  до постоянного веса. Найдено, что такая предварительная обработка вызывает усадку образцов. Толщина пленки увеличивается с 22 до 30  $\mu$ , а длина и ширина уменьшаются соответственно с 48 и 40,5 до 44 и 37,5 мм.

Активацию пленок методом прогрева проводили в приборах, описанных ранее [5], при температуре термостата  $100^{\circ}$ . Пленки помещали в прибор с хлоркальциевой трубкой и опускали в термостат на время, определяемое условиями опыта. Температу-

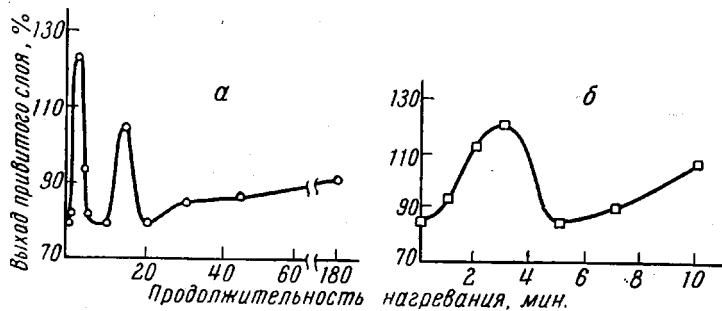


Рис. 1, а и б. Зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности нагревания пленки лавсана при  $100^{\circ}$



Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности сополимеризации при  $80^{\circ}$ :

1 — активация при  $100^{\circ}$  в течение 30 мин.; 2 — то же в течение 3 мин.

Рис. 3. Выход гомополимера стирола в зависимости от продолжительности сополимеризации при  $80^{\circ}$

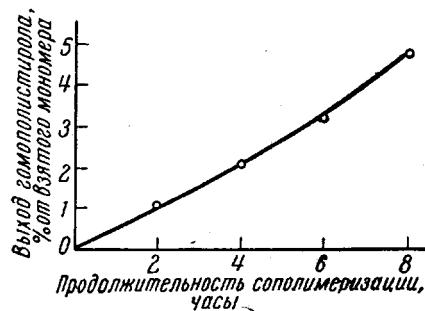


Рис. 3

ра внутри прибора с образцом не сразу достигала температуры термостата и при выдержках менее 10 мин. температура, при которой выдерживали образец внутри прибора, была ниже температуры термостата.

Таблица 2

Изменение приведенной вязкости искусственной смеси полистирола и лавсана в зависимости от количества полистирола в смеси

| Количество полистирола в смеси, % к весу лавсана | $\eta_{\text{пр}} \text{ в три-крезоле}^*$ |
|--|--|
| Исходный лавсан                                  | 0,570                                      |
| 33,3   | 0,770                                      |
| 100  | 0,936                                      |
| 300  | 1,264                                      |
| Полистирол (мол. вес 55 000)                     | 1,576                                      |

\* См. сноску к табл. 1.

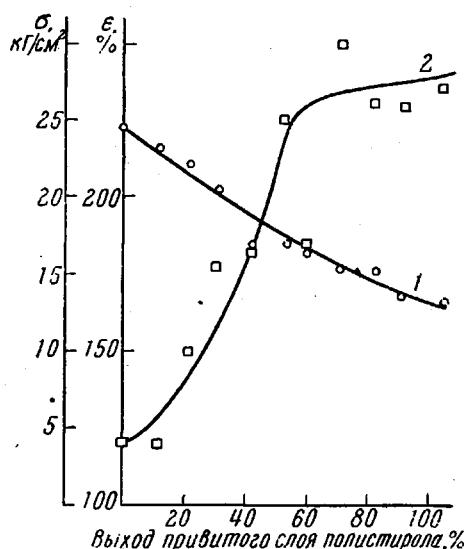
При исследовании скорости образования привитого сополимера и гомополимера стирола активацию образцов проводили в тех же приборах. Все приборы с образцами одновременно опускали в термостат, нагретый до  $100^{\circ}$ , и выдерживали нужное, по условиям опыта, время. По окончании активации образцы сейчас же заливали 30—40 мл стирола, помещали в термостат с температурой  $80^{\circ}$  и выдерживали требуемое время. После завершения привитой сополимеризации образцы для удаления гомополимера промывали холодным, а затем, в течение 1 часа, кипящим бензолом и сушили в вакууме при  $60^{\circ}$  до постоянного веса, после чего определяли количество привитого полистирола.

Зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности нагревания при  $100^{\circ}$  приведена на рис. 1, а и б, а скорость образования привитого сополимера

и гомополимера стирола на рис. 2 и 3. Вязкость растворов лавсана и привитых сополимеров определяли в трикрезоле при 25° и концентрации раствора 0,5 г/100 мл. Изменение приведенной вязкости привитых сополимеров в зависимости от количества привитого слоя приведено в табл. 1. Для сравнения в тех же условиях определяли вязкость смеси исходного лавсана и полистирола, образующегося в процессе получения привитых сополимеров. Молекулярный вес использованного для этой цели гомополистирола, определенный вискозиметрически в растворе в толуоле при 30°, равен 55 000. Значения вязкости смесей полистирола и лавсана приведены в табл. 2.

Прочность образцов привитых сополимеров на разрыв и относительное удлинение при разрыве определяли на динамометре типа Шоппер. Толщину образцов измеряли оптиметром Цейсса с точностью до 0,001 мм. Полученные данные изображены на рис. 4. Кроме того, нами определены элементарный состав (рис. 6), температура плавления

Рис. 4. Прочность на разрыв (1) σ и относительное удлинение (2) ε при разрыве сополимеров лавсана со стиролом



привитых сополимеров и их стойкость к действию 40%-ного KOH и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также зависимость толщины пленки привитого сополимера от количества привитого полистирола (рис. 5).

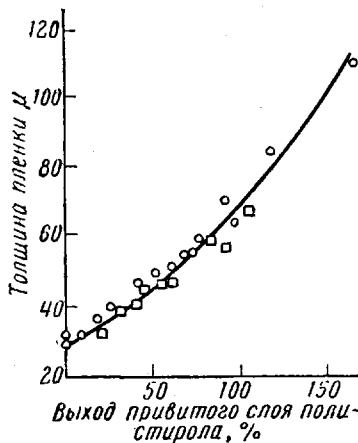


Рис. 5

Рис. 5. Изменение толщины пленки лавсана в зависимости от выхода привитого слоя полистирола

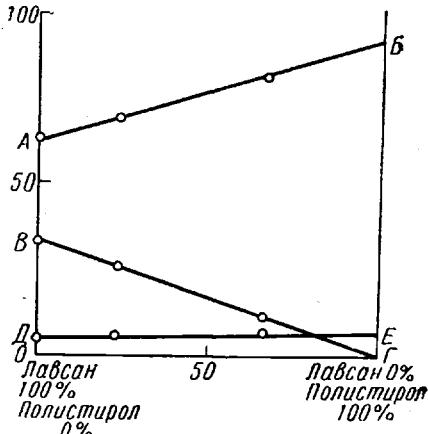


Рис. 6

Рис. 6. Элементарный состав привитых сополимеров в зависимости от содержания полистирола

### Обсуждение результатов

Как уже отмечалось в предыдущем сообщении [6], продолжительность активации изделий из полiamидов и полиэфиров существенно влияет на выход привитого сополимера. Для нахождения оптимальных условий процесса прививки нами исследована зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности активации пленки из лавсана при 100° в присутствии воздуха. На рис. 1, а приведена зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности активации при 100° (здесь и в дальнейшем указывается температура в термостате).

Как видно из рис. 1, а, максимальный выход привитого слоя полистирола наблюдается при нагревании пленки в течение 3 мин. Затем выход уменьшается и снова достигает максимума при нагревании в течение 15 мин. Дальнейшее нагревание вплоть до 180 мин. не оказывает существенного влияния на величину выхода привитого слоя полистирола. В специально поставленных опытах продолжительность нагревания при 100° была увеличена до 6 час., однако выход в этом случае составлял лишь 71,5%.

На рис. 1, б приведен график зависимости выхода привитого слоя полистирола от продолжительности нагревания в интервале 0—10 мин. Как и в первом случае (рис. 1, а), максимальный выход наблюдается при нагревании в течение 3 мин.

Таким образом, в случае прививания стирола к лавсану оптимальная продолжительность нагревания пленки при 100° составляет 3 мин. Эти данные хорошо согласуются с полученными ранее в случае прививания полистирола на изделия из полiamидов [6].

Нам еще не удалось установить, какие активные группы инициируют процесс получения привитых сополимеров. Возможно, это перекисные или гидроперекисные группы, образующиеся на поверхности пленки в результате воздействия кислорода воздуха, тепла и света. Тем не менее из приведенных данных ясно, что эти группы весьма чувствительны к нагреванию в присутствии воздуха.

На рис. 2 показана зависимость выхода привитого слоя полистирола от продолжительности сополимеризации при 80°. Кривая 1 показывает скорость образования привитого слоя при нагревании лавсана в течение 30 мин. при 100°, кривая 2 — при нагревании в течение 3 мин. Как и следовало ожидать, выход привитого слоя растет с увеличением продолжительности процесса, но при этом увеличивается и выход гомополимера стирола (рис. 3).

За 8 час. при 80° образуется около 5% гомополимера стирола (считая на взятый в реакции мономер). Выход же привитого слоя при активации лавсана в течение 3 мин. при 100° достигает за это время приблизительно 70% от веса исходной пленки. Таким образом, реакцию привитой сополимеризации целесообразно проводить в возможно меньшем объеме мономера, чтобы свести к минимуму образование гомополимера стирола.

При сопоставлении кривых 1 и 2 (рис. 2) видно, что скорость образования привитого слоя полистирола выше в том случае, когда исходная пленка лавсана активируется при 100° в течение 3 мин., чем когда время активации достигает 30 мин. Это также подтверждает высказанное выше положение о том, что кратковременное прогревание образца пленки в данном случае более эффективно.

Необходимо отметить, что при активации лавсана нагреванием наблюдаются большие колебания выхода привитого слоя, особенно в случае кратковременного нагревания (рис. 2, кривая 2). По-видимому, это объясняется неравномерностью прогрева исходных пленок, вследствие чего образуется разное количество активных центров.

В табл. 1 даны значения приведенной вязкости образцов полученных привитых сополимеров (необходимо отметить, что при поверхностном прививании образцы содержат, кроме молекул привитого сополимера, также некоторое количество исходного неизмененного лавсана). При рассмотрении табл. 1 видно, что при увеличении выхода привитого слоя возрастает и вязкость, но до определенного предела. В наших опытах максимальная вязкость (1,569) наблюдалась при выходе привитого слоя 106,7%. С дальнейшим ростом содержания полистирола в сополимере вязкость уменьшается. Это можно, по-видимому, объяснить следующим образом. При прививании стирола к лавсану получается сополимер, имеющий разветвленное строение: к линейным молекулам лавсана при-

виваются боковые цепи полистирола. Известно, что при одинаковом молекулярном весе вязкость растворов разветвленных полимеров ниже, чем линейных. В нашем же случае с увеличением выхода привитого слоя и, следовательно, с увеличением разветвленности цепи вязкость до определенного предела растет. Вероятно, это связано с тем, что в начале процесса число боковых ответвлений невелико, и на вязкость привитого сополимера большее влияние оказывает увеличение молекулярного веса, чем разветвленность цепи, тем более, что молекулярный вес прививаемого полистирола (55 000)\* приблизительно в 4 раза выше молекулярного веса лавсана (15 000).

При дальнейшем увеличении выхода привитого слоя (в наших опытах выше 105%) количество боковых ветвей увеличивается и эффект разветвленности молекулы начинаетказываться сильнее, что и приводит к уменьшению вязкости.

Для сопоставления свойств растворов привитых сополимеров и смеси полимеров лавсана со стиролом определяли вязкость этой смеси в трикрезоле. Полученные результаты приведены в табл. 2. При рассмотрении этих данных видно, что вязкость смеси полимеров непрерывно увеличивается по мере увеличения содержания в ней полистирола. Таким образом, поведение растворов привитых сополимеров и смеси полимеров различно.

На рис. 4 показано изменение прочности на разрыв (кривая 1) и относительного удлинения (кривая 2) привитых сополимеров лавсана с полистиролом в зависимости от выхода привитого слоя. По мере увеличения количества полистирола в сополимере прочность на разрыв уменьшается, а относительное удлинение растет. Это, по-видимому, объясняется тем, что прочность на разрыв прививаемого полимера — полистирола ниже, чем лавсана.

На рис. 5 показано изменение толщины пленки лавсана в зависимости от выхода привитого слоя полистирола.

Как видно из приведенного графика, существует почти линейная зависимость между толщиной пленки сополимера и выходом привитого слоя полистирола.

На рис. 6 приведен построенный на основании расчетных данных график изменения элементарного состава сополимера в зависимости от количества в нем полистирола (линия АБ — изменение содержания углерода, ВГ — кислорода и ДЕ — водорода). Как видно из рис. 6, полученные экспериментальные данные, об элементарном составе сополимеров лавсана со стиролом, показанные на рисунке точками, хорошо соглашаются с расчетными. Температура плавления привитых сополимеров лавсана с полистиролом даже при выходе привитого слоя более 250% практически не отличается от температуры плавления исходного лавсана и равна 240—242°.

Прививание полистирола на лавсан существенно влияет на химическую стойкость последнего. Так, если образцы исходной пленки лавсана полностью растворимы на холода в концентрированной серной кислоте и легко гидролизуются при кипячении с 40%-ным раствором KOH, то пленки лавсана с содержанием привитого полистирола в пределах 50—100% от веса исходного лавсана лишь набухают в холодной серной кислоте и выдерживают без разрушения кипячение с 40%-ным раствором KOH в течение 100 час. (потеря в весе при этом составляет 11,8%).

Авторы выражают благодарность Б. Н. Коростылеву (НИКФИ) за оказанную помощь в проведении механических испытаний образцов привитых сополимеров.

\* В ряде работ [7, 8] было показано, что молекулярный вес привитого полимера приблизительно равен молекулярному весу гомополимера, образующегося в процессе привитой сополимеризации.

### Выходы

1. Подробно исследована зависимость выхода привитого сополимера лавсана и полистирола от продолжительности активации лавсана при 100° и длительности сополимеризации при 80° со стиролом.
2. Найдены оптимальные условия процесса получения привитых сополимеров лавсана с полистиролом.
3. Изучена зависимость некоторых свойств (вязкость, температура плавления, элементарный состав, прочность на разрыв) привитого сополимера лавсана со стиролом от выхода привитого слоя полистирола.
4. Найдено, что химическая стойкость лавсана к 40%-ному KOH и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> заметно увеличивается в результате прививки на лавсан полистирола.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1961

### 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, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1573, 1959.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1604, 1959.
5. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1462, 1961.
6. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 4, 1655, 1962.
7. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., 1, 1547, 1959.
8. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.

### SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. X. GRAFTING OF STYRENE ONTO POLYETHYLENETEREPHTHALATE (LAVSAN)

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, S. P. Kruckovskii*

#### Summary

The synthesis of polyethyleneterephthalate (lavsan)-polystyrene graftcopolymers has been investigated. Lavsan was activated by heating in air at 100°. A study was made of the dependence between the yield of grafted polystyrene layer upon the duration of activation in air and upon the duration of the copolymerization process. Optimum activation time at 100° was found to be 3 min. The relation between a number of properties (viscosity, melting point, elementary composition, tensile strength) of the graft copolymers and the yield of the grafted polystyrene layer has been investigated. It was found that the chemical resistance of lavsan towards 40% KOH and concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is appreciably increased on grafting with polystyrene.