

К ВОПРОСУ О МОДИФИКАЦИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА

К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Г. А. Разуваев

Стереорегулярный полипропилен обладает двумя существенными недостатками, которые накладывают определенные ограничения на возможности использования этого материала в народном хозяйстве. Первый недостаток — склонность к легкому окислению. Это обусловлено тем, что атом водорода у третичного атома углерода макромолекулы обладает значительной реакционной способностью, благодаря чему связь — С — Н

у асимметрического атома углерода легко реагирует с кислородом с образованием гидроперекисных групп [1]. Последние способны распадаться с образованием свободных радикалов, инициирующих дальнейшее окисление материала, что приводит к резкому ухудшению физико-механических свойств полимера [2—4]. Второй недостаток — практическая неспособность полипропилена к окрашиванию, обусловленная парафиновой природой макромолекул, не имеющих в цепи полярных групп [5, 6]. Для окраски изделий из полипропилена обычно добавляют пигменты (окись цинка, окись титана, сурик и т. д.). Однако введение этих веществ, естественно, не решает проблему окраски полипропилена, так как при этом резко ухудшаются оптические, диэлектрические и некоторые другие свойства пластической массы, сокращается ассортимент красителей и выбор цвета.

Нам представлялось целесообразным исследовать возможность модификации полипропилена¹ путем введения в макромолекулу соответствующих функциональных групп. При этом, в частности, предполагалось использовать один из недостатков полипропилена — легкую окисляемость для решения вопроса окраски.

Из литературы известно, что окисление полипропилена [3, 7], как и большинства органических соединений, протекает по автокатализитическому закону, причем ниже 80° реакция проходит в основном на поверхности и не сопровождается термоокислительной деструкцией [1, 2, 3, 7]. Это объясняется тем, что в начальной стадии процесса окисления скорость реакции определяется только химическими факторами, а уже затем — скоростью диффузии кислорода внутрь вещества, т. е. становится зависящей от геометрических размеров образца.

Было показано также, что первым продуктом окисления полипропилена являются гидроперекиси [3, 7]. Неглубоко окисленный полимер выделял йод из уксуснокислых растворов йодистого калия.

Нам представлялось возможным легко уничтожить поверхностные гидроперекисные группы двумя методами: 1) Привитой сополимеризацией полипропилена с винильными мономерами, полимеризующимися по радикальному механизму. Привитые сополимеры полипропилена с некоторыми винильными мономерами (метилметакрилат, хлористый винил), полученные путем прививки к окисленным макромолекулам полипропилена, впервые описаны Натта с сотрудниками [8]. 2) Проведением ха-

¹ В качестве модели использовали феломентарные волокна высококристаллического полипропилена, изготовленные В. С. Клименковым и др. из нашего полимера.

рактерных реакций гидроперекисных групп с соответствующими соединениями. При этом, с одной стороны, наряду с уничтожением гидроперекисных групп соответственно уменьшается количество — С — Н связей

у асимметрического атома углерода, что в свою очередь уменьшает способность полимера к дальнейшим процессам окисления и старения, а с другой стороны,— поверхность изделий становится способной фиксировать обычные красители на вновь образовавшихся группах полярного характера.

Мы воспроизвели опыты по получению привитого сополимера полипропилена с метилметакрилатом (табл. 1). Аналогичным методом были получены также привитые сополимеры с метакриламидом, метакриловой кислотой, акрилонитрилом. Однако следует отметить, что последние очень трудно отделялись от гомополимеров, ввиду чего в настоящее время не представлялось возможным дать количественную оценку степени прививки.

Таблица 1

Изменение свойств полипропиленовых волокон после окисления и привитой сополимеризации с метилметакрилатом

(Средние из 5 опытов с максимальным разбросом $\sigma=10 \text{ кГ/мм}^2$, $\varepsilon=70\%$)

σ^1	ε^1	Продолжительность, часы	Тот же образец после окисления		Тот же образец после окисления и полимеризации с метилметакрилатом		Увеличение привеса нити после прививки, %
			σ	ε	σ	ε	
3,5	525	1	40	555	92,5	118	33,0
35	525	2	40	580	72,5	—	49,5
35	525	3	43	600	82,5	117	50,2
35	525	6	60	425	69,0	140	74,0

¹ Здесь и далее σ — нагрузка при разрыве, kG/mm^2 ; ε — относительное удлинение, %.

Привитый сополимер полипропилена с метилметакрилатом хорошо окрашивался некоторыми азокрасителями, в частности, алым Ж, синезеленым для ацетатного шелка, рубиновым С и др., причем окраска волокна отличалась яркостью, устойчивостью и несмываемостью при кипячении в воде с мылом.

Однако, как следует из результатов эксперимента (табл. 1), сополимер полипропилена с метилметакрилатом (полипропиленовые волокна после окисления и полимеризации с метилметакрилатом) имеет значительно худшие физико-механические характеристики. Возрастает механическая прочность (σ) по сравнению с исходным, но резко падает величина относительного удлинения при разрыве (ε), что свидетельствует о потере материалом эластичности.

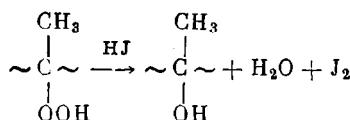
Мы обратили внимание, что в процессе окисления, по крайней мере продолжительностью до 6 час., полипропиленовые волокна практически сохраняли свои прочностные характеристики (σ и ε) на уровне значений для неокисленных волокон (см. табл. 1). Лишь при продолжительном окислении (более 6 час.) или при окислении изделий из полипропилена в жестких условиях (ультрафиолетовое излучение лампы ПРК) имело место значительное изменение физико-механических свойств исследуемых волокон ($\sigma = 60 \text{ кГ/мм}^2$, $\varepsilon = 425\%$ и $\sigma = 79 \text{ кГ/мм}^2$, $\varepsilon = 350\%$, соответственно).

По всей вероятности в условиях эксперимента происходило лишь поверхностное окисление материала, без развития вторичных процессов, связанных со старением материала. При этом макромолекулы полипропилена содержали гидроперекисные группы, что легко доказывалось по

выделению йода из уксуснокислых растворов йодистого калия в метиловом спирте.

В связи с этим исследована другая возможность модификации полипропилена созданием полярных групп при взаимодействии гидроперекисных групп с различными органическими соединениями, способными вступать с ними в химическую реакцию.

Отметим, что основным требованием успешного протекания реакции является смачивание поверхности растворами, содержащими реагенты. Так, при обработке окисленного полипропилена уксуснокислыми растворами йодистого калия при 20° в течение 6 час. гидроперекисные группы уничтожались полностью с образованием гидроксильных групп, согласно хорошо исследованной реакции:



Наличие группы OH в полимере после обработки раствором йодистого калия было доказано методом ИК-спектроскопии. Худшие результаты были получены при использовании водных растворов йодистого калия; концентрация остаточных гидроперекисных групп составляла до 10%.

Полипропиленовые волокна, обработанные йодистым калием, способны быть окрашиваться перечисленными выше красителями, причем было отмечено возрастание прочностных характеристик волокна (σ и ϵ).

Более подробно была изучена модификация полипропилена при обработке окисленных образцов растворами триэтилалюминия в насыщенных углеводородах. Полипропиленовые волокна после взаимодействия с растворами триэтилалюминия в н-гептане и последующей обработки 0,1 н. раствором соляной кислоты приобретали способность окрашиваться указанными выше красителями. Качественная проба на присутствие в волокнах алюминия дала отрицательные результаты. При рассмотрении под микроскопом обнаружено равномерное окрашивание волокон и вместе с тем, в отличие от привитого сополимера с метилметакрилатом (табл. 1), у волокон сохранились высокие прочностные характеристики (табл. 2). Более того, в ряде случаев, так же как и в случае окисленных

Таблица 2

Изменение свойств полипропиленовых волокон после окисления и обработки раствором триэтилалюминия в насыщенных углеводородах

(Средние из 5 опытов с максимальным разбросом для $\epsilon = 72\%$ и $\sigma = 10 \text{ кГ/мм}^2$)

Продолжительность окисления, часы	Исходный образец полипропиленового волокна после окисления		Тот же образец после обработки 3%-ным раствором триэтилалюминия в н-гептане		Тот же образец после обработки 15%-ным раствором триэтилалюминия в н-гептане	
	σ	ϵ	σ	ϵ	σ	ϵ
1	40	555	52,5	640	64	780
2	40	580	45,0	600	70	590
3	43	600	56,0	600	71	620
6	60	425	44,0	600	75	535

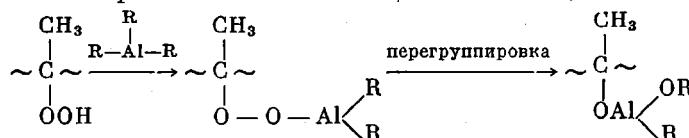
полипропиленовых волокон, обработанных растворами йодистого калия, отмечено возрастание величин σ и ϵ .

Методами ИК-спектроскопии в окисленных, а затем обработанных раствором триэтилалюминия полипропиленовых волокнах была обнаружена, кроме соответствующих характеристических частот для C—C и C—H, характеристическая частота 333 см^{-1} , которую можно отнести к группе

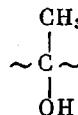
ОН [10]. Такая же полоса поглощения была обнаружена и в случае волокон, обработанных уксуснокислыми растворами йодистого калия.

Качественными опытами было показано, что при обработке волокна растворами триэтилалюминия при низких температурах (-30 — 70°) гидроперекисные группировки сохранялись и исчезали лишь при повышении температуры до комнатной, причем выделялся газ, содержащий в основном этан.

По всей вероятности процесс взаимодействия гидроперекисей с триэтилалюминием протекает в две стадии: 1) образование металлоганических производных гидроперекисей и 2) перегруппировка гидроперекисных солей алюминийалкилов в оксипроизводные триэтилалюминия, как это имеет место при окислении алюминийалкилов [9]



В дальнейшем при гидролизе соответствующих алкоголятов алюминия в макромолекулах полипропилена появляются гидроксильные группы



Аналогичный эффект получается в случае применения моногалоиддиалкилалюминия и моноэтоксидиэтилалюминия.

Полипропиленовые волокна после обработки восстановителями снова были подвергнуты окислению кислородом воздуха. Замечено, что скорость окисления волокон, определяемая по увеличению концентрации гидроперекисных групп, ниже, чем у исходных волокон.

Таким образом, представляется простая возможность, путем использования одного из недостатков полипропилена — склонности к легкому окислению, практически ликвидировать другой его недостаток — неспособность к окрашиванию. При этом ввиду уменьшения количества реакционноспособных атомов водорода, связанных с асимметрическими атомами углерода и экранирующего влияния вновь созданных групп полярного характера, соответственно уменьшается способность полипропиленовых макромолекул к дальнейшему окислению.

Кроме того, способ модификации поверхности изделий из полипропилена путем простого химического превращения гидроперекисных групп в гидроксильные, естественно, много проще и перспективнее для практического использования, чем способ модификации поверхности путем привитой сополимеризации, поскольку полностью исключаются трудоемкие и технически сложные приемы идентификации привитых сополимеров, связанные, в первую очередь, с отделением привитого сополимера от гомополимера.

Описанный метод модификации полипропилена может быть применен и к другим легко окисляемым полимерам олефинового или винильного ряда. Кроме того, введение в макромолекулу функциональной гидроксильной группы позволяет проводить различные реакции с участием олефинового или винильного ряда.

Экспериментальная часть

Окисление полипропилена. Волокна из полипропилена тщательно отмывали до прекращения убытка в весе сначала ацетоном, а затем серным эфиром при температуре их кипения в приборе, изображенном на рисунке. Затем снизу, при 70° в рубашке того же прибора, подавали воздух, предварительно очищенный активированным углем, хлори-

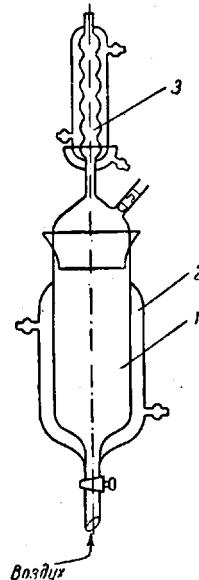
стым кальцием, гидратом окиси калия и активной окисью алюминия. Процесс окисления прекращали по истечении заданного времени. За 6 час. окисления в полипропилене йодометрическим анализом обнаруживали до 0,3% гидроперекисных групп.

Модификация полипропилена. 1. Предварительно взвешенные волокна помещали в атмосфере азота в ампулу, куда конденсировали соответствующий мономер. Параллельно ставили холостые опыты. После отпаивания ампулы помещали в терmostat при 70° на 3 часа. Затем ампулы вскрывали и волокна тщательно отмывали от гомополимера в приборе (см. рисунок) соответствующим растворителем (привитый сополимер полипропилена с метилметакрилатом отмывали от гомополимера кипящим ацетоном). Обработанные волокна сушили до постоянного веса. По разнице в весе определяли степень прививки (в %). В холостых опытах полимер обнаружен не был.

2. Предварительно окисленные волокна из полипропилена обрабатывали в атмосфере чистого азота в специальной ванне 3–15%-ным раствором триэтилалюминия в *n*-гептане в течение 5 мин., а затем тщательно отмывали сначала бензином, а затем 0,1 н. раствором соляной кислоты. Высушенные до постоянного веса волокна не содержали гидроперекисных групп.

Прибор для фракционирования и окисления полипропиленовых волокон:

1 — реакционный аппарат; 2 — терmostатирующая рубашка; 3 — обратный холодильник



Окраска волокна. Волокна из модифицированного полипропилена обрабатывали в течение 30 мин. раствором нейтрального мыла, промывали теплой водой и высушивали до постоянного веса. Затем волокна погружали в емкость, содержащую на 1 л воды 2 г соответствующего азокрасителя (алый Ж, рубиновый С, сине-зеленый для ацетатного шелка и др.).

Окрашенные волокна два-три раза кипятили в мыльной воде при перемешивании до полной отмычки от красителя и просматривали под микроскопом.

Механические испытания волокон проводили в группе В. В. Гусеева, на машине типа Schopper путем определения разрывного напряжения пяти одинаковых по длине волокон известного сечения. Полученные результаты пересчитывали на сечение волокна в 1 mm^2 .

Выводы

1. Предложен новый способ модификации полипропилена.
2. Создание поверхностных гидроксильных групп уменьшает способность полипропилена к процессам окисления и старения.
3. Модифицированный полипропилен способен окрашиваться обычными азокрасителями.

Поступила в редакцию
15 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Юрьев, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 124, 335, 1959.
2. С. Е. Бреслер, А. Т. Осминская, А. Г. Попов, Высокомолек. соед., 2, 130, 1960.
3. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Ладфер, Высокомолек. соед., 1, 1698, 1959.
4. В. А. Груздев, В. С. Клименков, Л. А. Серкова, Г. А. Мичурина, Н. Г. Жучкова, В. М. Бондаренко, Хим. волокна, 19, 1960, № 6.

5. A. Bosoni, G. Cuzzetta, J. Ronzoni, F. Sobbioni, *Materie Phastische*, 1956, № 10, 1010.
6. К. С. Минскер, За технический прогресс, изд. Горьк. Совнархоза, 1960, № 5, 56.
7. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 1, 1703, 1959.
8. G. Natta, E. Beatti, F. Severini. *J. Polymer Sci.*, 34, 685, 1959.
9. Г. А. Разуваев, А. И. Граевский, О. И. Демин, К. С. Минскер, Ю. Г. Сухарев, Тр. по химии и хим. технологии, 1960, № 3, 373.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит. М., 1957.

MODIFICATION OF POLYPROPYLENE

K. S. Minsker, I. S. Shapiro, G. A. Razuvaev

S u m m a r y

A new method of modifying polypropylene has been proposed. The formation of surface active groups diminishes the tendency of polypropylene to undergo oxidation and aging. The modified polypropylene can be dyed by ordinary azo dyes.