

УДК 541.64+678.743

## ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

### XIV. СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА И ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

*B. V. Коршак, K. K. Мозгова, T. M. Бабчиницер*

Политрифторметилен (фторопласт-3) обладает многими весьма ценных свойствами, которые позволяют широко использовать политрифторметилен в электро- и радиотехнике, машиностроении, химической промышленности и других областях [1]. Однако этот полимер обладает и рядом недостатков, к числу которых относится низкая адгезия к различным материалам, сложность технологии нанесения покрытий, плохая окрашиваемость, некоторое набухание в ряде органических сред и др.

Нам представлялось интересным найти простой и эффективный метод получения привитых сополимеров политрифторметилена с винильными мономерами с целью модификации некоторых (прежде всего поверхностных) свойств его без изменения основных ценных качеств.

В литературе имеются некоторые данные о методах получения привитых сополимеров фторопластов [2—9]. Так, например, для осуществления реакций прививки применяли действие проникающего излучения [2—6], а также нагревание полимера в вакууме до температуры, близкой к температуре его разложения [7]. Описана также прививка винильных мономеров на сополимер трифторметилена и пермалеиновой кислоты [8].

В настоящем исследовании мы изучали возможность прививки винильных мономеров на пленку политрифторметилена (ПТФХЭ). Образцы пленок перед введением в реакцию сополимеризации подвергали либо действию озона, либо нагреванию в воздушной среде с целью активации. Опыты также проводили и с образцами пленок, не подвергавшимися вышеуказанной обработке. Для прививок использовали метиловый эфир метакриловой кислоты (ММА), метиловый эфир акриловой кислоты (МА), стирол, 2-метил-5-винилпиридин (МВП).

Примененная нами методика прививки была описана ранее [10].

В табл. 1 и 2 представлены результаты опытов по получению привитых сополимеров ПТФХЭ с вышеуказанными мономерами. Лучшие результаты по выходу привитого слоя были получены при сополимеризации ПТФХЭ с MMA (13—14%), а также с МВП (16—19%). В случае стирола и МА выход привитого слоя был более низким и составлял 4—7% от веса исходных образцов.

Сопоставление данных табл. 1 и 2 показывает, что в условиях нашего эксперимента выходы привитого слоя при предварительной активации пленок озоном или нагреванием на воздухе мало отличаются от выходов в случае неактивированных пленок. Возможно, что это объясняется недостаточно высокой температурой и малой длительностью предваритель-

Таблица 1

**Результаты опытов по получению привитых сополимеров ПТФХЭ и винильных мономеров без предварительной обработки исходных пленок**

Опыт, №	Мономер	Вес исходной пленки, г	Вес сополимера, г	Выход привитого слоя, %	Внешний вид пленки
1	Метилметакрилат	0,1116	0,1268	13,55	Прозрачная
2	»	0,0908	0,1037	14,20	То же
2'	»	0,1037	0,1036	—	Прозрачная с белыми пятнами
3	»	0,0883	0,1007	14,00	Прозрачная
3'	»	0,1007	0,1007	—	Прозрачная с белыми пятнами
4	»	0,0577	0,0664	14,83	Прозрачная
5	Метилакрилат	0,0614	0,0638	3,89	То же
6	Стирол	0,0624	0,0671	7,52	Слегка мутная
7	2-Метил-5-винилипиридин	0,1122	0,1335	18,98	Мутная

**П р и м е ч а н и я:** 1) Опыты 1—7 проведены при 80° в токе азота до степени превращения мономера 4—5%. 2) Опыты 2' и 3' — вторичная прививка. 3) Каждый из приведенных результатов является средним из 8—10 показаний, отличающихся на 0,5—1,0%.

ной обработки. Однако мы не применяли более жестких условий, так как необходимо было считаться с возможностью ухудшения механических свойств пленок ПТФХЭ при длительном воздействии озона и высокой температуры. Некоторым основанием для такого предположения могут служить опыты 4, 8 (табл. 2), в которых после проведения реакции сополимеризации на пленках были обнаружены дефекты в виде местных разрывов.

Таблица 2

**Результаты опытов по получению привитых сополимеров ПТФХЭ и винильных мономеров при различной предварительной обработке исходных пленок**

Опыт, №	Мономер	Предварительная обработка пленок	Вес исходной пленки, г	Вес пленки сополимера, г	Выход привитого слоя, %	Внешний вид пленки
1	Метилметакрилат	Нагревание в воздушной среде при 100—105°, 6 мин.	0,0579	0,0634	9,50	Прозрачная
2	То же	То же, при 110—115°, 6 мин.	0,0602	0,0674	11,96	То же
3	»	То же, при 120—125°, 6 мин.	0,0603	0,0687	13,90	»
4	»	То же, при 157—160°, 6 мин.	0,0612	0,0706	15,50	Прозрачная, имеет разрывы
5	Стирол	То же, при 157—160°, 6 мин.	0,0603	0,0642	6,46	Слегка мутная
6	2-Метил-5-винилипиридин	То же, при 147—150°, 6 мин.	0,0663	0,0756	16,00	То же
7	Метилметакрилат	Озонирование 1,5 часа	0,0478	0,0517	8,16	Прозрачная
8	То же	То же	0,0626	0,0739	18,10	Белые пятна, механические повреждения

**П р и м е ч а н и е:** Опыты проводили при 75—80° в токе азота.

Наиболее стабильные результаты получены нами при проведении привитой сополимеризации ПТФХЭ с ММА без предварительной обработки пленки. В связи с этим мы исследовали более подробно условия получения этих сополимеров.

Прежде всего, было обнаружено, что ПТФХЭ способен набухать в ММА. Ход процесса набухания при  $80^\circ$  изображен на рис. 1.

Как показывает эта кривая, максимум набухания достигался примерно через 1,5 часа нагревания и составлял 4,0%. Мономер, проникший в пленку в результате набухания, легко извлекался бензолом.

Заметный выход привитого слоя на пленке ПТФХЭ в наших опытах наблюдался лишь с момента начала гомополимеризации самого ММА (появление гомополимера обнаруживали по выпадению осадка в пробе реакционной массы после высаживания метиловым спиртом). Выход привитого слоя повышался с увеличением времени сополимеризации. Ниже приведены данные о выходе привитого слоя при проведении привитой сополимеризации ПТФХЭ с ММА в условиях, когда гомополимеризация начиналась после девяносто часов нагревания реакционной среды:

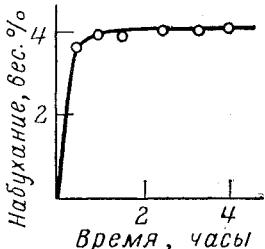


Рис. 1. Набухание пленки политетрафторхлорэтилена в метилметакрилате при  $80^\circ$

Продолжительность нагревания, часы	9,3	10,5	11,5
Привес после прививки, % . . . .	4,7	13,2	14,4

Следует отметить, что реакция сополимеризации не проводилась нами свыше 11,5 час. по той причине, что после указанного времени произошло значительное повышение вязкости среды, что затрудняло отмытку пленки от гомополимера.

Были сделаны также попытки проведения вторичной прививки ММА на привитый сополимер ПТФХЭ с ММА. С этой целью отмытые от гомополимера и высушенные до постоянного веса образцы пленок вновь вводили в реакцию сополимеризации с мономером. Однако, как показывают опыты 2' и 3' (табл. 1), увеличения веса пленки при этом не наблюдалось.

Полученные привитые сополимеры, представляющие собой прозрачные или слегка мутные пленки (см. табл. 1), обладают рядом отличительных свойств.

На рис. 2, а, б и в приведены ИК-спектры исходного ПТФХЭ (рис. 2, а), привитого сополимера с ММА (рис. 2, б) и привитого сополимера с МВП (рис. 2, в). Из рисунков видно, что спектры привитых сополимеров обнаруживают новую группу полос поглощения в области  $1400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Эти полосы характерны для привитого слоя сополимера. Так, например, полоса поглощения в области  $1735\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, б) связана с валентными колебаниями C = O-группы полиметилметакрилата [11]; новые полосы поглощения, обнаруженные в области  $1395\text{ cm}^{-1}$ ,  $1450\text{ cm}^{-1}$ ,  $1490\text{ cm}^{-1}$ , также относятся к привитому слою полиметилметакрилата.

В табл. 3 приведены данные элементарного анализа, а также некоторые свойства исходного ПТФХЭ и привитого сополимера с ММА.

Как видно из этой таблицы, элементарный состав привитого сополимера довольно точно соответствует составу, рассчитанному по данным о выходе привитого слоя. Температура размягчения, а также прочность на разрыв пленки привитого сополимера остаются в тех же пределах, что и для исходного образца.

На рис. 3 представлены рентгенограммы ПТФХЭ (рис. 3, а) и привитых сополимеров с ММА (рис. 3, б) и с МВП (рис. 3, в). Эти рисунки показывают, что прививка не изменяет первоначальной кристаллической структуры пленок.

Полученные пленки привитых сополимеров ПТФХЭ и винильных мономеров не растворяются при длительном кипячении в спирте, ацетоне, бензole, хлороформе, четыреххлористом углероде, дихлорэтане. Полная растворимость наблюдается лишь при нагревании в 1,3,5-триметилбензоле, растворяющем и исходный ПТФХЭ.

Основываясь на полученных в нашей работе результатах, можно высказать некоторые предположения о механизме реакции прививки. По-видимому, в условиях радикальной полимеризации винильного мономера в присутствии пленки ПТФХЭ происходит передача цепи с растущего полимерного радикала винильного соединения на исходный полимер.

Таблица 3

**Элементарный состав и некоторые свойства пленок исходных и привитых сополимеров**

Пленка полимера	Элементарный состав, %										Толщина, $\mu$	Прочность на разрыв, $\kappa\text{Г/см}^2$	Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$			
	найдено					вычислено										
	C	F	Cl	H	N	C	F	Cl	H	N						
ПТФХЭ	21,05 21,30	47,04 47,00	30,24 30,03	—	—	20,64 —	48,92 —	30,44 —	—	—	18—20 19—21	325—400 400—435	200—210 200—215			
Сополимер с 14,4% по- лиметил- метакрилата	25,61 25,83	41,92 41,56	26,18 26,40	1,04 1,22	—	25,45 —	42,76 —	26,89 1,14	—	—	—	—	—			

П р и м е ч а н и е: Внешний вид полимеров — прозрачная пленка. Рентгеноструктурный анализ образцов — кристаллический полимер.

Из литературных данных известно, что для получения привитых сополимеров политетрафторэтилена и винильных мономеров необходимо действие проникающего излучения; это объясняется чрезвычайной прочностью связей в политетрафторэтилене. ПТФХЭ содержит в своем составе связь C—Cl, которая обладает, меньшей энергией диссоциации, чем связь C—F, что, несомненно, должно сказаться на реакционной способности ПТФХЭ. В связи с этим, интересно сравнить энергии связей C—Гал следующих соединений [12]: F<sub>3</sub>C—F—116,5 ккал; F<sub>3</sub>C—Cl—77,5 ккал.

Однако причиной осуществления реакции прививки на пленку ПТФХЭ может быть не только наличие связи C—Cl. Необходимо принять во внимание еще и следующее обстоятельство: процесс изготовления пленки из суспензии, а также процесс ее старения в атмосферных условиях, по-видимому, могут сопровождаться образованием в цепи полимера перекисных групп или каких-либо других активных центров, способных инициировать реакцию прививки в примененных нами условиях. В пользу этого предположения говорит отсутствие вторичной прививки винильного мономера на пленку привитого сополимера ПТФХЭ и ММА без предварительной активации этой пленки озоном или воздухом (опыты 2' и 3', табл. 1). При обсуждении механизма прививки необходимо отметить также, что вероятность передачи цепи через ПТФХЭ в значительной мере повышается вследствие набухания исходной пленки в мономере.

### Экспериментальная часть

В настоящем исследовании была использована пленка ПТФХЭ толщиной 18—20  $\mu$ . Пленку промывали горячим бензолом и сушили до постоянного веса. Озонирование проводили в специальном сосуде со скоростью пропускания кислорода с 5% -ным содержанием озона 30 мл/мин.

Полимеризацию проводили в стеклянном цилиндрическом сосуде с обратным холодильником и трубкой для ввода азота, помещенном в водяной терmostат. Реак-

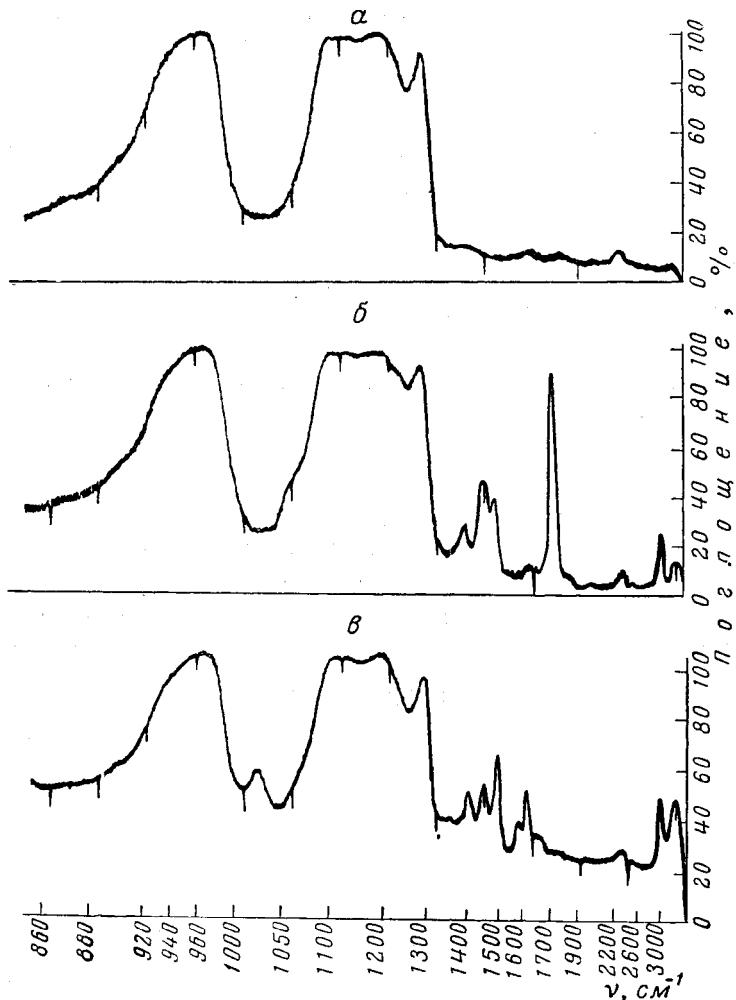


Рис. 2. ИК-спектры полимеров:

*α* — пленки политрифторметилена; *β* — привитого сополимера политрифторметилена и метилметакрилата; *γ* — привитого сополимера политрифторметилена и 2-метил-5-винилпиридина

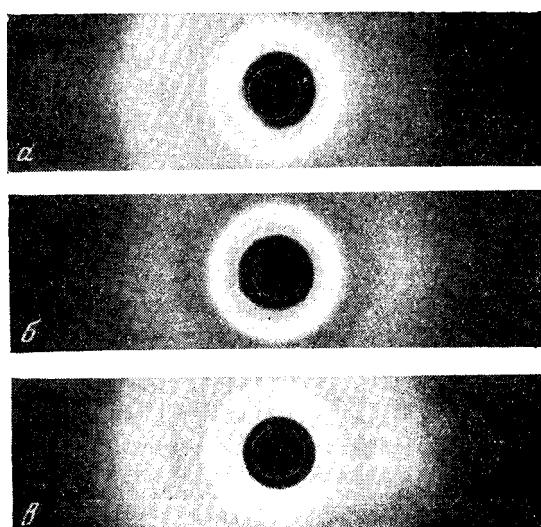


Рис. 3. Рентгенограммы полимеров:

*α* — политрифторметилен; *β* — привитый сополимер политрифторметилена и метилметакрилата; *γ* — привитый сополимер политрифторметилена и 2-метил-5-винилпиридина

цию вели в токе азота при 70—80° до степени превращения мономера 4—5%. После прекращения полимеризации пленку вынимали и проводили экстракцию гомополимера соответствующим растворителем (в случае полиметилметакрилата и полистирола — дихлорэтаном и бензолом, в случае поли-2-метил-5-винилпиридина — метиловым спиртом). Тщательность отмыки обеспечивалась тем, что продолжительность экстракции была гораздо большей, чем это требовалось для растворения гомополимера, выделенного из реакционной среды. Так, например, после окончания реакции привитой сополимеризаций с ММА пленку обрабатывали кипящим бензолом и дихлорэтаном в течение 4 дней, в то время как для растворения 0,05 г гомополимера ММА, выделенного из реакционной среды, требовалось кипячение в 30 мл бензола в течение 1,5 часа. После промывки пленки ее сушили в вакуум-экскаторе при 60° до постоянного веса, после чего исследовали изменение свойств по сравнению с исходными.

Набухание в ММА (рис. 1) определяли весовым способом. Прочность на разрыв пленок устанавливали при помощи динамометра типа Поляни.

Авторы выражают благодарность сотрудникам рентгеноструктурной, аналитической и оптической лабораторий ИНЭОС за помощь в исследовании полученных образцов.

### Выводы

Показана возможность прививки винильных мономеров на пленку политрифторхлорэтилена. Исследованы элементарный состав, ИК-спектры и кристалличность привитых сополимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
31 I 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты, Госхимиздат, 1960 г.
2. A. Chapiro, J. Polymer Sci., **34**, 481, 1959.
3. A. J. Restaino, W. N. Reed, J. Polymer Sci., **36**, 499, 1959.
4. Chem. Engng. News, **37**, 44, 1959.
5. C. Mazzolini, Materie Plast., 1959, 231.
6. W. K. W. Chen, R. B. Mesrobian, P. S. Ballantine, P. J. Mets, A. Glines, J. Polymer Sci., **23**, 903, 1957.
7. R. F. Deacon, Research, **9**, 22, 1956.
8. B. F. Landrum, R. L. Hergert, Нат. США 2867 601, 1959; Chem. Abstrs., **53**, 6691f, 1959.
9. В. И. Котрелев, М. С. Акутин, Е. П. Калинина, Н. Н. Соловьева, Пластмассы, **3**, 5, 1959.
10. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., **1**, 1574, 1604, 1959.
11. А. Кроссе, Введение в практическую инфракрасную спектроскопию, Изд. ин. лит., 1961 г.
12. C. R. Patrick, Tetrahedron, **4**, 26, 1958.

### SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. XIV. COPOLYMERS OF POLYTRIFLUOROCHLOROETHYLENE AND VINYL MONOMERS

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, T. M. Babchinitser*

#### Summary

The possibility of synthesis of graft copolymers of polytrifluorochloroethylene and vinyl monomers has been investigated. Fluoroplast-3 film was taken as the object of study, the film being introduced into the graft copolymerization reaction without preliminary activation, as well as after treatment with ozone or heating in air. Graft copolymers of polytrifluorochloroethylene with such monomers as methyl methacrylate, methyl acrylate, styrene, and 2-methyl-5-vinylpyridine were obtained. Best yields were 13—14.8% in the case of methyl methacrylate and 16—18% in the case of 2-methyl-5-vinylpyridine. Some properties of the graft copolymers have been determined including the elementary composition, IR-spectra, crystallinity, softening point, and tensile strength.