

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1963

Том V

№ 2

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. XII

*B. B. Коршак, K. K. Мозгова, M. A. Школина,  
И. И. Нагдаева, B. A. Берестнев\**

Ранее [1] было показано, что образцы привитого капронового волокна с винильными мономерами можно получить, применяя в качестве активатора обработку волокна нагретым воздухом.

В настоящем исследовании изучалась возможность прививания ненасыщенных кислот (акриловой и метакриловой) к капроновому волокну в тех же условиях активации. В ряде опытов образцы привитого волокна обрабатывали солями некоторых металлов с целью получения солей полиакриловой или полиметакриловой кислот непосредственно на полиамидном волокне.

Проведенные предварительные опыты показали, что обычно применяемый нами метод прививания винильных мономеров к изделиям из полиамидов при повышенной температуре непригоден для данного случая ввиду неустойчивости полиамидов к кислотам, особенно при повышенных температурах.

Были сделаны попытки понизить температуру прививания указанных мономеров к волокну и уменьшить продолжительность реакции. Естественно, что, работая в столь мягких условиях, мы не могли ожидать большого увеличения веса волокна после прививки.

Объектом исследования служили нити серийного капронового волокна в текстильной структуре 34,5 4/2. Перед термообработкой волокно не очищали.

Применявшиеся ненасыщенные кислоты были отделены от перекисных соединений, которые иногда образуются в процессе хранения кислот. С этой целью мономеры настаивали в течение нескольких суток с сернокислым закисным железом, после чего их перегоняли в токе азота под уменьшенным давлением, в присутствии пирогаллола.

Для получения солей полиакриловой или полиметакриловой кислот волокно, содержащее привитый слой, состоящий из этих кислот, обрабатывали растворами уксуснокислых солей Cd, Mg, Zn, Mn и Cu; концентрация раствора изменялась от 2 до 5%.

Методика работы состояла в том, что волокно натягивали на рамку и активировали в атмосфере нагретого воздуха в течение нескольких минут. Температура воздушной среды колебалась от 80 до 120°. Затем волокно кратковременно погружали при комнатной температуре в безводную кислоту — акриловую или метакриловую. Естественным следствием кратковременности процесса прививки являлось то, что полученный привитый слой был незначителен и, вероятно, представлял собой тонкую микропленку, расположенную на поверхности волокна. Поэтому в данной

\* В экспериментальной работе принимали участие Ю. В. Егорова, А. П. Засечкина, А. И. Волкова, М. Т. Сазонкина.

работе мы не могли использовать получаемое после прививки увеличение веса волокна в качестве критерия успешного проведения процесса, поскольку изменения в весе образцов не были заметными.

При установлении оптимальных условий наилучшего контакта винильных мономеров с волокном мы основывались на изменении прочности волокна, которую определяли для образцов, после того как они были выдержаны в течение 100 час. при 150°. Измерения прочности волокна проводили на динамометре Шоппера в обычных условиях, применяемых для полиамидного волокна.

При получении соли поликарболовой или полиметакарболовой кислоты с вышеупомянутыми металлами мы поступали следующим образом. Полиамидное волокно после прививки к нему поверхностного слоя, содержащего поликарболовую или полиметакарболовую кислоту, отмывали водой от мономера и затем погружали в раствор соли того или иного металла.

Продолжительность этой операции определялась условиями опыта и колебалась от нескольких минут до нескольких суток. Отмытый водой от раствора соли образец волокна высушивали на воздухе и испытывали вышеуказанным образом.

### Обсуждение полученных результатов

В табл. 1 приведены данные, показывающие изменение прочности образцов капронового волокна после прививки к ним акриловой кислоты. Полученные результаты относятся к опытам, в которых волокно перед сополимеризацией подвергало термообработке при 80° (опыты 1—6) и при 100° (опыты 7—9). Процесс привитой сополимеризации проводили при 80° и комнатной температуре.

Таблица 1  
Изменение прочности капронового волокна после прививки акриловой кислоты

Опыт, №	Термооб- работка		Сополимери- зация с ак- риловой кислотой		Прочность исход- ного образца при- витым слоем, кг	Сохранение про- чности, %	Прочность после прогрева 100 час. при 150°, кг	Сохранение про- чности к исходному образцу нити, %	Сохранение про- чности к исходному об- разцу с привитым слоем, %	Примечание
	темпер- атура, °C	время, мин.	темпер- атура, °C	время, мин.						
1	80	60	80	40	7,43	52,0	1,43	10,0	19,2	Прочность исходной
2	80	120	80	40	5,94	41,5	0,63	4,4	10,3	нити 14,3 кг
3	80	10	80	25	5,98	41,8	0,42	2,9	7,05	Во всех случаях при-
4	80	60	80	3	3,68	25,7	Рвется в руках	—	—	вывка акриловой кис- лоты проводилась до
5	80	120	80	12	5,75	40,0	0,63	4,4	10,9	помутнения реакцион- ной массы, служившего
6	80	10	80	40	5,23	37,0	0,66	4,6	12,6	признаком появления
7	100	30	20	30	7,98	55,7	0,66	4,6	12,6	гомополимера
8	100	30	20	5	6,6	46,0	Рвется в руках	—	—	
9	100	30	20	1	6,83	47,8	2,6	18,1	38,0	
10	100	30	20	5 сек.	9,22	64,3	0,97	6,8	10,5	

Как видно из этих данных, после прививки акриловой кислоты прочность полиамидного волокна не повышается и через 100 час. выдержки при 150° образцы пришли в негодное состояние. Наибольшая прочность, которая наблюдалась в этой серии опытов, составляет 38% от прочности исходного волокна (опыт 1), что является совершенно неудовлетворительным для полиамидного волокна.

В табл. 2 показаны результаты, полученные после обработки образцов волокна с привитым слоем из полиакриловой кислоты солями некоторых металлов: кадмия, магния, меди, марганца и цинка. Из приведенных данных видно, что никаких существенных изменений прочности волокна после такой обработки не наблюдается. Однако после того, как образцы

Таблица 2

Изменение прочности полiamидного волокна с привитым слоем неорганических солей полиакриловой кислоты

Сополимер обработан 2,5%-ным водным раствором уксусно-кислого:	Прочность исходного образца, кг	Сохранение прочности, %	Прочность после прогрева при 150° 100 час., кг	Сохранение прочности к исходному образцу, кг	Сохранение прочности к исходному образцу с привитым слоем, %	Примечание
кадмия	8,02	56,0	1,58	9,6	17,2	Термообработку образцов проводили при 100° 30 мин.
магния	7,2	50,3	0,46	3,2	6,4	
меди	7,9	55,2	8,1	56,6	10,2	Сополимеризация с акриловой кислотой 5 сек. при комнатной температуре
цинка	6,34	44,3	Рвется в руках	—	—	
марганца	8,62	60,3	0,66	4,6	12,6	Обработка раствором соли 12 час.

Таблица 3

Сополимеризация полiamидного волокна с медной солью полиакриловой кислоты

Нагревание	Время сополимеризации, сек.	Время обработки раствором уксусно-кислой меди, часы		Прочность исходного образца с привитым слоем, кг	Сохранение прочности, %	Прочность после прогрева 100 час. при 150°, кг	Сохранение прочности к исходному образцу, %	Сохранение прочности к исходному образцу с привитым слоем, %
		2,5%-ным	5,0%-ным					
100	30	5	12	—	10,5	73,5	10,1	70,1
100	30	5	1/6	—	10,84	76	7,13	42,8
120	30	5	12	—	7,88	55	7,12	59,7
150	30	5	12	—	10,7	75	9,4	65,7
100	30	5	—	12	13,48	94	12,4	86,7
100	30	5	—	—	11,76	82	7,9	55
110	5	5	24	—	10,12	70,8	9,56	66,7
100	35	30	24	—	11,05	77	10,95	76,6
110	1	5	24	—	—	—	12,24	77
110	3	5	24	—	14,0	88	13,3	84
110	5	5	24	—	12,8	80	121	76
110	10	5	24	—	13,6	86	12,24	77
120	10	5	24	—	13,68	86	11,61	73
120	1	5	24	—	14,2	89	13,3	84
120	3	5	24	—	14,04	88	13	82
120	3	5	5	—	13,8	87	9,54	60
120	3	5	1/12	—	13,3	84	12,1	76
120	3	5	—	1/12	14,1	89	12,8	81
120	3	5	—	1/2	13,8	87	11,6	73
120	3	5	—	5	14,4	91	7,08	44
120	3	5	—	4	14,04	88	10,6	67
120	3	5	—	24	14,3	94	8,5	53

привитого полиамида были обработаны раствором уксуснокислой соли меди, прочность волокна существенно повысилась, что можно видеть из результатов табл. 3.

Приведенные данные показывают, что образцы привитого полиамида после обработки раствором ацетата меди выдерживают 100-часовое нагревание при 150°, сохраняя при этом до 90—95% первоначальной прочности. Наилучшие результаты были получены при активировании полиамидного волокна перед прививанием в течение 3 мин. при 110°.

Таблица 4  
Сополимеризация полиамидного волокна с медной солью полиметакриловой кислоты

Время обработки раствором уксуснокислой меди, часы	Прочность исходного образца с привитым слоем, кг		Сохранение прочности, %	Прочность после прогрева 100 час. при 150°, кг	Сохранение прочности к исходному образцу, %	Сохранение прочности к исходному образцу с привитым слоем, %	Примечание
	2,5%-ным	5%-ным					
5 мин.	5 мин.	15,78	99	12,9	81	82	Время термообработки образцов 5 мин. при 110°
	—	15,9	100	14,1	89	89	
39	—	14,7	93	9,06	57	61	Время сополимеризации 5 сек. при комнатной температуре
—	5	15,8	99	9,82	62	62	
—	1	15,66	99	10,8	68	69	
—	0,5	15,6	99	11,2	71	72	
—	—	15,9	100	3,5	85	85	
0,5	—	15,9	100	14,3	90	90	
—	1	15,6	99	12,4	78	80	

В табл. 4 близкие по значениям данные получены для образцов привитого полиамидного волокна с медной солью полиметакриловой кислоты. Сопоставление результатов испытаний образцов волокна с привитым слоем из медной соли полиакриловой и полиметакриловой кислот показало, что в первом случае прочность образцов выше, чем во втором. Во всех случаях, после получения волокна с привитым слоем из медной соли полиакриловой (или полиметакриловой кислоты) волокно приобретает устойчивую бледно-голубую окраску. Последняя не удаляется после длительного кипячения с водой. Анализ на содержание золы в исходном и в привитом волокне показал, что исходный образец содержит 0,04% золы в то время, как в привитом образце содержание золы увеличилось до 0,11%.

Качественное исследование золы на присутствие двувалентного иона меди дало положительный результат с железистосинеродистым калием, а также с аммиаком.

Увеличение зольности полиамидного волокна после прививания медной соли полиакриловой кислоты и обнаружение иона Cu указывают на появление на поверхности волокна слоя, состоящего из медной соли полиакриловой кислоты [2].

Таким образом, полученная на поверхности полиамидного волокна пленка из медной соли полиакриловой или полиметакриловой кислоты выполняет роль полимерного стабилизатора, обеспечивающего защиту поверхности волокна от тепла и других внешних воздействий. Это является очень существенным для стабилизации полимера от деструкции под влиянием внешних воздействий, так как разрушающее действие последних прежде всего направлено на поверхностный слой полиамида. К тому же присутствие меди способствует уменьшению окислительной деструкции, поскольку она является ингибитором процесса радикальной полимеризации.

## Выводы

1. Получены привитые сополимеры поли- $\epsilon$ -капронамида с неорганическими солями (Cd, Mn, Zn, Mg, Cu) полиакриловой и полиметакриловой кислот.

2. Исследование теплостойкости полученных сополимеров показало, что медные соли полиакриловой и полиметакриловой кислот после 100-часового нагревания при 150° сохраняют 90—95% первоначальной прочности.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1462, 1961.
  2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1655, 1961.
- 

## SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. XII

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina, I. P. Nagdaseva,  
V. A. Berestnev*

### S u m m a r y

The grafting of acrylic and methacrylic acids onto poly- $\epsilon$ -Capramide (capron fiber) and the reaction of the specimens thus obtained with some metal salts have been investigated. The grafting process was carried out under varying conditions. Best results were obtained on short-time reaction at room temperature. The fiber specimens with grafted layer of polyacrylic and polymethacrylic acids after treatment with aqueous solutions of Cd, Zn, Mn, Ca and Cu acetates withstood the action of 150° for 100 hours. The results obtained showed that the most thermostable specimens of poly- $\epsilon$ -capramide are those with a grafted layer of the copper salt of polyacrylic and polymethacrylic acids, retaining under the above conditions up to 90—95% of their initial strength.

---