

678.675

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ. XIII

*B. B. Коршак, K. K. Мозгова, M. A. Школина,
P. B. Узина, T. B. Ионова*

В предыдущих сообщениях [1—4] нами было показано, что поламидные волокна после кратковременной обработки озоном или термообработки в воздушной среде способны присоединять к себе различные мономеры. При этом выход привитого сополимера зависит от ряда факторов: реакционной способности мономера, условий реакций сополимеризации и степени ориентации волокон.

Настоящее сообщение касается синтеза и исследования привитых сополимеров, полученных на основе капронового и вискозного волокна (корд) и винильных мономеров.

Основной задачей этой работы являлись поиски условий для получения волокна, обладающего повышенной прочностью связи с резиной. Мы предполагали, что настоящий метод может быть весьма удобным для этой цели, поскольку он обеспечивает только поверхностную прививку, в результате которой изменяется поверхность исходного изделия и образуется новый слой, связанный с изделием прочными химическими связями. Путем подбора винильных мономеров с определенной реакционной способностью мы пытались добиться получения такого привитого слоя, который обладал бы высокой адгезией к резине.

Исходя из молекулярно-адсорбционной теории адгезии на поверхность раздела, необходимо ввести группы, способствующие возникновению сильного межмолекулярного взаимодействия или способствующие образованию химической связи [5]. Так, введение полярных функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных и др.) в адгезив приводит к созданию межмолекулярного взаимодействия на границе с резиной, а введение таких групп как пиридиновая создает возможность образования химических связей. На основании высказанных соображений были подобраны специальные латексные полимеры для адгезивов, такие как дивиниловый карбоксилсодержащий, дивинил-метилвинилпиридиновый, дивинил-акрилонитрильный и т. д., а в качестве винильных мономеров были использованы стирол, метилметакрилат, акриловая и метакриловая кислоты, 2-метил-5-винилпиридин, а также смеси этих мономеров. В качестве инициаторов реакции сополимеризации применяли как предварительное озопирование, так и термообработку образцов в воздушной среде [4]. Испытание прочности связи полученных образцов волокна с привитым слоем полимеров проводили по отношению к резинам на основе натурального каучука (НК) и бутадиенстирольного (БСК) методами статического отслоения, выдергивания нити из блока резины, а также методом отслоения нити при многократном сжатии [6].

В процессе работы с такими мономерами как акрилонитрил, акриловая и метакриловая кислоты выяснилось, что скорость образования гомопо-

лимера превышает скорость образования привитого сополимера, в результате чего нам не удавалось вначале получить привитый сополимер с заметным выходом.

Таблица 1
Прививание винильных мономеров к вискозному корду
(температура 80°)

Вес образца, г	Время озонирования, мин.	Мономер	Продолжительность сополимеризации, мин.	Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
0,7942	10	Метакриловая кислота	30	1,8760	4,55
1,8046	60	То же	20	1,8605	1,05
1,8122	300	» »	300	1,8254	0,73
5,3913	10	Акриловая кислота	5	5,4949	4,92
5,4279	10	То же	15	6,1493	13,30
1,8049	300	» »	300	2,1552	19,40
1,8247	10	2-Метил-5-винилпиридин	300	1,8574	1,78
1,8331	60	То же	300	1,8528	1,07
1,8191	300	» »	300	1,8512	1,76
5,4224	300	Стирол+метакриловая кислота	60	5,4911	1,26
5,3995	300	2-Метил-5-винилпиридин+ + метакриловая кислота	300	5,6596	4,8

Таблица 2
Прививание винильных мономеров к капроновому кордному волокну

Вес исходного образца, г	Время озонирования, мин.	Мономер	Условия сополимеризации		Вес образца после сополимеризации, г	Привес, %
			Время, мин.	Температура, °C		
0,2846	300	Стирол	300	80	0,3186	11,94
1,2595	10	2-Метил-5-винилпиридин	300	80	1,3263	5,30
1,2148	60	То же	300	80	1,2884	6,05
1,2426	5	Акриловая кислота	10	80	1,2690	2,12
1,2473	5	Метакриловая кислота	30	80	1,3103	5,05
1,2126	10	То же	15	80	1,2416	2,39
1,2168	10	» »	300	80	1,2573	3,32
1,2530	60	» »	80	80	1,2800	2,15
1,2528	60	» »	300	80	1,2854	2,60
1,2027	300	» »	300	80	1,2486	3,81
1,2528	300	» »	5	80	1,3034	4,03
1,2203	300	Акрилонитрил	300	70	1,2653	3,69
1,2373	60	То же	300	70	1,2539	1,34
1,2120	10	Метакриловая кислота + + бутадиен	30	70	1,2955	6,88
1,2793	10	Стирол+2-метил-5-винилпиридин (1 : 4)	300	70	1,2980	1,46
1,2345	300	То же	300	70	1,3370	8,30
1,2643	10	Стирол + бутадиен	300	70	1,2937	2,32
1,2408	10	2-Метил-5-винилпиридин + бутадиен	300	70	1,2853	3,58
1,2269	10	2-Метил-5-винилпиридин + метакриловая кислота + стирол (1 : 1 : 1)	300	70	1,4005	14,14

С целью уменьшения выхода гомополимера мы регулировали процесс сополимеризации названных выше мономеров изменением температурного режима реакции, а также применяя смеси этих мономеров с другими, более устойчивыми к термической полимеризации. Так, было найдено, что небольшая примесь стирола к акрилонитрилу резко снижает выход гомополимера и позволяет получить привитый сополимер с хорошим выходом [3].

Получение привитых сополимеров на основе капронового волокна еще раз подтвердило наши прежние наблюдения о влиянии степени ориентации изделий на выход привитого сополимера. Если на полиамидных пленках мы достигали высокого выхода привитого сополимера (порядка 90—150%), то на высокоориентированное капроновое волокно оказалось возможным привить лишь 2—5%, иногда 13—20%. К вискозному волокну (табл. 1), очевидно в силу устойчивости целлюлозы к окислению, винильные мономеры прививаются в значительно меньшем количестве, чем к капроновому (табл. 2).

Таблица 3

Сополимеризация капронового волокна и корда с винильными мономерами после термообработки

Термообра- ботка		Мономер	Сополимеризация		
Темпера- тура, °C	Время, мин.		Время, часы	Темпера- тура, °C	Привес, %
90	1	Стирол	9	80	0,66
90	3	То же	9	80	0,25
110	1	» »	8,5	80	2,71
110	3	» »	8,5	80	—
100	5	Стирол—акрилонитрил (1 : 1)	5	50	
			4	65	8,54
			6	65	
110	3	Стирол—акрилонитрил (1 : 3)	7	80	32,04
110	3	То же	4 ч. 35 мин.	80	14,39
110	3	Стирол—акрилонитрил (1 : 5)	3 ч. 05 мин.	80	3,57
110	3	Стирол—акрилонитрил (1 : 10)	6	74	5,22
100	5	2-Метил-5-винилипиридин	7	50	
			6	60	1,7
			11,5	70	
110	1	То же	8,5	80	3,65
110	3	» »	8,5	80	4,36

Применение бутадиена в реакции сополимеризации во всех случаях снижает выход привитого сополимера (табл. 2, 3). Однако, как показали наши ранние наблюдения [7], удовлетворительная адгезия к каким-либо материалам может быть достигнута при сравнительно небольшой толщине привитого слоя. Это объясняется тем, что применяемый нами метод синтеза привитых сополимеров позволяет получить сополимер только на поверхности изделия. Для изучаемой нами системы корд — адгезив — резина особое значение имеют физико-механические свойства поверхностного сополимера и наличие в нем функциональных групп, способных взаимодействовать с каучуком, о чем указывалось выше. В данном исследовании наблюдалось также, что вискозный корд с привитым слоем полиметакриловой кислоты, у которого весовым путем не удалось определить никакого увеличения в весе после сополимеризации, повышает прочность связи с резиной на 77% (в статических условиях), что, по-видимому, является доказательством изменения поверхности исходного волокна и появления на нем нового полимерного слоя. Так, микрофотография поперечного среза этого образца показала наличие тонкой пленки вокруг каждого элементарного волокна.

К капроновому волокну винильные мономеры прививаются в несколько большем количестве, чем к вискозному. Результаты, полученные при испытании прочности связи вискозного и капронового корда с резиной, оказались значительно ниже, чем для образцов того же корда, пропитанного латексно-смоляными составами, применяемыми в настоящее время

в промышленности [5]. Повышение прочности связи вискозного и капронового корда после прививки метакриловой кислоты, 2-метил-5-винилпиридина и акрилонитрила составляет от 120 до 170% (по сравнению с исходными образцами, принятыми за 100%).

Для проведения испытаний в более моделированных условиях дальнейшую работу проводили с моноволокном, что исключало фактор механической адгезии.

В табл. 4 приведены данные о прочности связи моноволокна с резиной на основе натурального каучука. Рассмотрение этой таблицы показывает, что прививка 2-метил-5-винилпиридина к моноволокну повышает прочность связи его с резиной на 24—34%. На моноволокне сохраняется то же различие с латексными пропитками, которое наблюдалось для кордных волокон. Добавление хлорсодержащих полимеров в резину [5] приводит к повышению прочности связи до 140—150% как в случае применения прививки, так и в случае пропитки латексными составами. Однако в случае привитых сополимеров поли- ε -капроламида повышение прочности связи значительно ниже, чем при латексной пропитке. Это явление, видимо, может быть объяснено тем, что в процессе прививки происходит образование сильно разветвленного поверхностного слоя и поэтому большая часть атомов азота 2-метил-5-винилпиридиновых колец закрыта и не способна к взаимодействию на поверхности раздела с резиной. Экспериментальным доказательством этого предположения можно считать тот факт, что более длительное проведение процесса прививки способствует снижению прочности связи (табл. 4, опыты 2 и 3).

Таблица 4
Прочность связи полиамидного моноволокна с резиной на основе натурального каучука (НК)

Опыт, №	Наименование образца волокна; условия обработки	Резина НК. Прочность связи		Резина НК + хлорсодержащий полимер	
		кГ/см	в % от исходного	кГ/см	в % от прочности связи этого же образца без добавок хлорсодержащего полимера
1	Исходное моноволокно	0,7	100	—	—
2	Моноволокно с привитым слоем 2-метил-5-винилпиридина. Время прививки — 40 час.	0,87	124	—	—
3	Моноволокно с привитым слоем 2-метил-5-винилпиридина. Время прививки 5 час.	0,94	134	1,27	141
4	Моноволокно пропитано латексным составом на основе латекса дивинил-2-метил-5-винилпиридина	1,5	214	2,3	155

Можно предположить, что образовавшийся привитый слой полимера не обладает оптимальным молекулярным весом и поэтому способствует снижению адгезии, так как физико-механические свойства адгезива оказывают значительное влияние на прочность связи системы.

Выходы

- Показана возможность получения привитого полимера на поверхности ориентированного капронового и вискозного волокон при помощи предварительного активирования волокна нагретым воздухом.
- Прививка мономеров с активными функциональными группами приводит к повышению прочности связи полученного сополимера с резинами.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1364, 1959.
 2. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 651.
 3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 2, 957, 1960.
 4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 3, 1655, 1961.
 5. Р. В. Узина, В. Е. Басин, М. С. Достем, Каучук и резина, № 7, 13, 1958.
 6. Р. В. Узина, Л. С. Громова, С. А. Васильева, Сб. Прочность связи между элементами резино-тканевых многослойных изделий в производстве и эксплуатации, Госхимиздат, 1956, стр. 184.
 7. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Б. Н. Коростылев, О. Я. Липовецкая, А. П. Засечкина, Высокомолек. соед., 4, 1469, 1962.
-

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS. XIII.

*V. V. Korshak, K. K. Mozgova, M. A. Shkolina, R. V. Uzina,
T. V. Ionova*

Summary

The possibility of synthesizing graft copolymers on the surface of capron fibers by block copolymerization in which the fibers were preliminarily activated by heating in air has been investigated. It has been shown that the graft copolymers of poly- ε -caproamide with vinyl monomers possess enhanced adhesion to rubber as compared with the original fiber.
