

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 11

УДК 66.095.26 + 678.742 : 678.746

ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА НА ПОЛИПРОПИЛЕНО *

A. И. Курilenko, Е. П. Данилов, В. А. Темниковский

В данном сообщении изложены результаты исследования процесса привитой полимеризации стирола на высокоориентированных волокнах полипропилена, инициировавшейся ловушками-радикалами, образовавшимися в волокне в результате предварительного облучения его в вакууме γ -лучами Co^{60} . Привитая полимеризация на полимерных материалах имеет две основные особенности, связанные с тем, что в реакцию вступают сорбированные молекулы мономера. От структуры материала зависит, во-первых, кинетика привитой полимеризации и распределение привитого полимера по объему материала, во-вторых, структура синтезируемого полимера, формирующаяся в поле действия молекулярных сил структур, сорбировавших мономер. Обнаружено [1, 2], что, в отдельных случаях полимер, привитый на поверхности ориентированных материалов, также ориентирован.

Целью настоящей работы было получение данных о протекании процесса привитой полимеризации стирола на ориентированных волокнах полипропилена, а также о структуре и механических свойствах привитых волокон.

Если рассматривать полимерный материал как микропористый сорбент, наилучшие условия для экспериментальной проверки влияния его структуры на структуру привитого полимера обеспечиваются при равномерном распределении привитого полимера по объему материала. Для достижения равномерного распределения привитого полистирола по объему волокна и для исключения возможности образования гомополимера синтез полистирола проводили методом пост-эффекта из газовой фазы.

Методика эксперимента

Опыты проводили с ориентированными волокнами полипропилена (ПП) диаметром $\sim 30 \mu$. Данные, характеризующие ориентированное состояние ПП, приведены на рис. 9 (кривая I) и в табл. 2. Привитую полимеризацию проводили по методике [3]. Свободные макрорадикалы, инициировавшие прививку стирола, образовывались при облучении волокон γ -лучами Co^{60} в вакууме при комнатной температуре и мощности дозы 300 рад/сек. Через 1 час после облучения волокна помещали в пары стирола (давление паров 5 мм рт. ст.).

Кинетические измерения проводили на пружинных весах, точность взвешивания 0,01 %. Количества привитого полистирола (ΔP) выражено в процентах от веса ПП. Экстрагирование исходных и привитых волокон в бензоле (в аппарате Сокслета) уменьшает их вес на $\sim 10\%$ независимо от ΔP ; следовательно, гомополимер в выбранных условиях не образуется.

ИК-спектры поглощения ** были получены на спектрофотометре UR-10 методом прессования полимера в таблетки с KBr (количество полимера равно 3% от веса KBr).

* 3-е сообщение из серии «Модификация свойств высокоориентированных волокон прививкой виниловых мономеров».

** Измерения ИК-спектров проведены Н. Х. Файзи.

Волокна испытывали на разрыв при скорости 34 мм/мин и методом изометрического нагревания при скорости нагревания 5 град/мин. Измерения проводили с отдельными моноволокнами на приборе с автоматической регистрацией напряжений и деформаций [4].

Таблица 1

Зависимость количества привитого стирола от дозы

($I = 300$ рад/сек, длительность выдержки в парах 165 час.)

Температура, °C	Доза, Mrad	Прививка	Сорбция	Температура, °C	Доза, Mrad	Прививка	Сорбция
		$\Delta P, \%$	$\Delta P_c, \%$			$\Delta P, \%$	$\Delta P_c, \%$
30	0,5*	36,6	3,8	50	0,24	8,8	1,4
	2,4	120	10,3		0,50*	22,2	1,7
	2,5**	120	6,8		0,96	32,0	1,7
	8,2	227	4,4		2,5*	42,2	2,2
					2,5**	62,0	—
					8,2	138,0	1,6

* Длительность выдержки в парах 20 час.; помещены в пары стирола через 2 часа после прекращения облучения.

** Длительность выдержки в парах стирола 115 час.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На рис. 1—3 и в табл. 1 приведены результаты опытов по сорбции и привитой полимеризации стирола на волокнах ПП. С ростом температуры уменьшается количество сорбируемого стирола и время достижения предельной сорбции. Стирол полностью десорбируется при 50 и 80°, но при 30° около 1,5 % не десорбируется, однако может быть удалено при нагревании волокон. Вероятно, это вызвано пластифицирующим действием стирола [5]. Оценка коэффициентов диффузии по начальным участкам сорбционных кривых дает величины $2,7 \cdot 10^{-10}$ и $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$ для 30 и 50° соответственно.

Начальные участки типичных кривых привитой полимеризации при различных температурах и дозах облучения приведены на рис. 2, две из них приведены полностью на рис. 3. Как и при сорбции, повышение температуры уменьшает предельный привес ΔP_0 и сокращает время его достижения. С увеличением дозы облучения возрастает ΔP_0 (табл. 1). По окончании привитой полимеризации десорбируются количества стирола, немного превышающие количества сорбируемых исходными волокнами (рис. 1 и табл. 1). Уже через 20 час., т. е. задолго до окончания процесса привитой полимеризации, содержание стирола в волокнах близко к содержанию его после завершения прививки. Коэффициенты диффузии в привитых волокнах несколько выше, чем в исходном. При повторном проведении сорбции увеличиваются сорбционная способность и коэффициент диффузии, т. е. структура волокон ПП неустойчива.

ИК-спектры волокон показывают, что процесс привитой полимеризации не изменяет кристалличности волокон полипропилена (рис. 8). Отли-

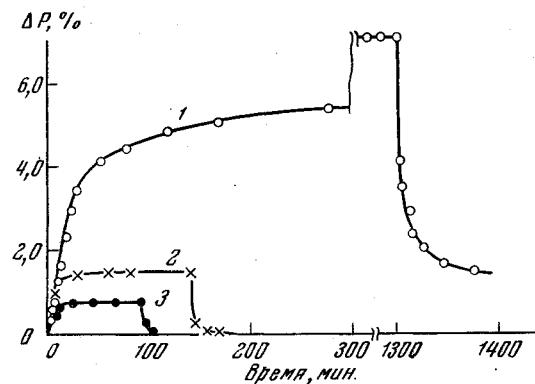


Рис. 1. Сорбционно-десорбционные кривые при различных температурах: 1 — 30, 2 — 50, 3 — 80°

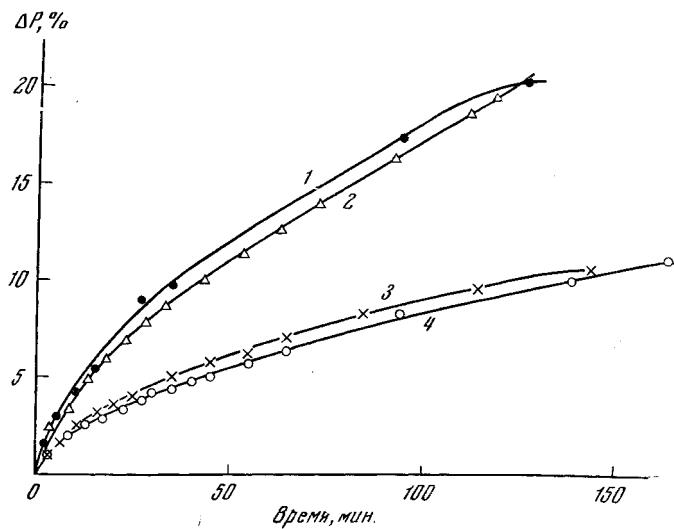


Рис. 2. Начальные участки кинетических кривых прививки стирола к ПП:

1, 3 — 50°, 2, 4 — 30°, 1, 2 — доза 2,5 Мрад, 3, 4 — доза 0,5 Мрад

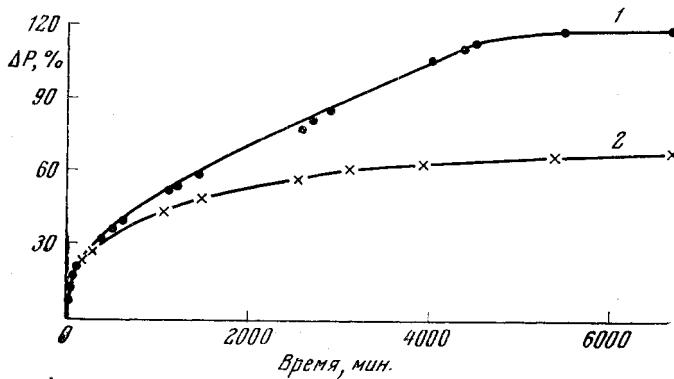


Рис. 3. Кинетические кривые прививки стирола к ПП

Доза 2,5 Мрад: 1 — 30, 2 — 50°

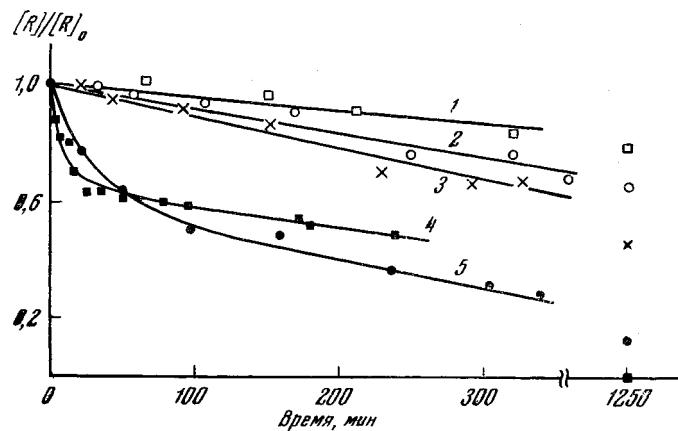


Рис. 4. Кинетика гибели радикалов ПП:
в вакууме: 1 — 20°, 2 — 25°, 3 — 30°, 5 — 50°, 4 — в парах
стирола, 20°

чие спектров привитых волокон от исходного обусловлено поглощением привитым полистиролом (сильные полосы 780 и 750 см^{-1} , слабые полосы 1600 и 1500 см^{-1}). Полоса 996 см^{-1} , по которой обычно оценивают кристаллическое состояние ПП, примерно сохраняет свою интенсивность относительно полосы 975 см^{-1} , выбранной в качестве внутреннего стандарта. Степень кристалличности ПП по рентгенографическим данным равна $\sim 70\%$.

Результаты измерения кинетики гибели радикалов ПП в различных условиях представлены на рис. 4 и 5. Измерения начинали через 5 час. после прекращения облучения; концентрация радикалов $[R]_0$ в волокне к этому моменту была равна $2 \cdot 10^{18}$ радикалов/ г . При хранении волокон в вакууме концентрация радикалов убывает во времени и скорость гибели увеличивается с температурой. В парах стирола скорость гибели радикалов значительно выше (кривая 4, рис. 4) и через сутки концентрация их падает ниже предела чувствительности прибора ($\sim 10^{16}$ радикалов/ г). Форма сигнала радикалов ПП в вакууме и в парах стирола изменяется различным образом (рис. 5). В присутствии паров стирола в спектре ЭПР ПП появляется новая линия (рис. 5, а), идентифицировать которую не представляется возможным. Вероятно, она принадлежит растворенному радикалу полистирола. В вакууме (рис. 5, б) характер спектра не претерпевает изменений за значительно больший период времени.

Сопоставление приведенных данных позволяет сделать некоторые заключения о механизме процесса привитой полимеризации. Стирол сорбируется аморфным ПП. Образование привитого полистирола не умень-

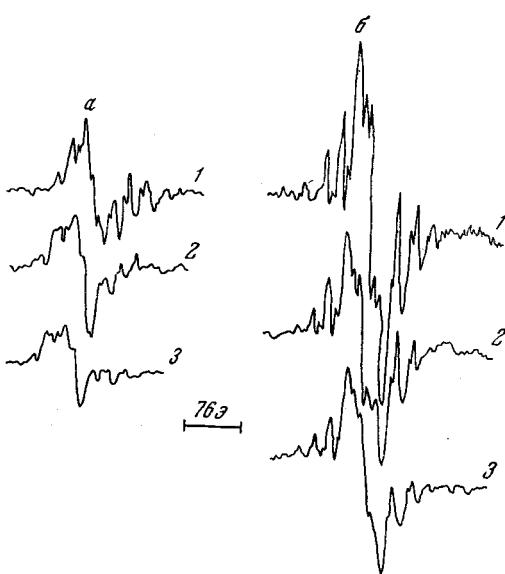


Рис. 5. Изменение формы сигнала радикалов ПП во времени, доза 10 Мрад:

а — в парах стирола через: 1 — 26 мин., 2 — 170 мин., 3 — 240 мин.; б — в вакууме через: 1 — 10 мин., 2 — 66 мин., 3 — 1350 мин.

Таблица 2

Механические свойства волокон при различных температурах

Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	Исходное волокно				Привитое волокно ($\Delta P = 41\%$)			
	σ_p , $\text{kG}/\text{мм}^2$	ϵ_p , %	E_H^* , $\text{kG}/\text{мм}^2$	E_{cp}^{**} , $\text{kG}/\text{мм}^2$	σ_p , $\text{kG}/\text{мм}^2$	ϵ_p , %	E_H , $\text{kG}/\text{мм}^2$	E_{cp} , $\text{kG}/\text{мм}^2$
20	28,7	30	160	95	25,7	35	320	100
60	25,0	43	50	56	18,0	101	72	32
100	18,4	67	24	21	12,0	150	8	4,5

* E_H — начальный модуль упругости при удлинении $\epsilon = 0,1\%$.

** E_{cp} — средний модуль упругости при $\epsilon = 0,8\epsilon_p$ (разрывного).

шает проницаемости волокна; следовательно, образование полистирола в поверхностных слоях не препятствует распространению процесса прививки на весь объем волокна. Кинетические кривые процессов сорбции (кри-

вая 1, рис. 1), привитой полимеризации (кривая 1, рис. 3) и гибели радикалов (кривая 4, рис. 4) при 30° имеют одинаковый характер: с начально-го момента скорость процесса уменьшается, особенно значительно в первые 15—20 мин. Изменение истинной скорости этих процессов во времени показано на рис. 6. В этот период концентрация радикалов в волокне падает примерно на $\frac{1}{3}$, вследствие того, что радикалы инициируют привитую полимеризацию.

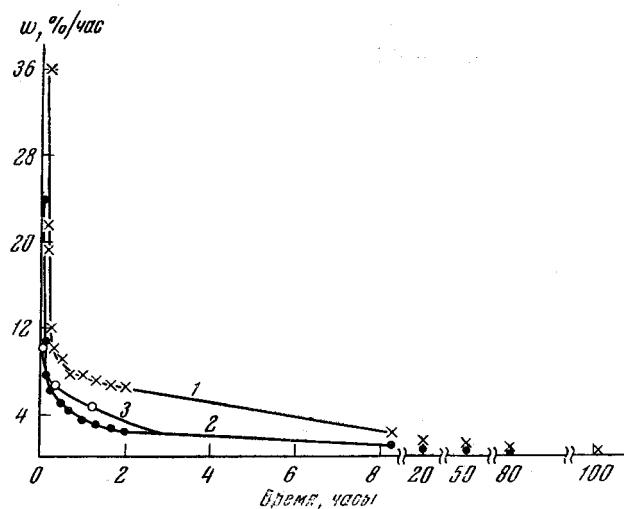


Рис. 6. Изменение во времени скорости прививки (w) и сорбции стирола на ПП

Доза 2,5 Мрад: 1 — 30° , 2 — 50° , 3 — сорбция на необлученном волокне, 30°

Поскольку в аморфной части ПП находится менее половины* свободных радикалов, оказывается, что в первые 15—20 мин. гибнет большая часть радикалов, расположенных в аморфных областях, доступных стиролу, т. е. процесс полимеризации распространяется на значительный объем волокна. В основном радикалы расположены в кристаллическом ПП [6], не сорбирующем стирол. Однако, по данным ЭПР (рис. 4), гибель радикалов продолжается (с меньшей скоростью) до практически полного исчезновения сигнала. Вероятно, радикалы мигрируют из объема на поверхность кристаллических областей, где инициируют полимеризацию или рекомбинируют.

После падения концентрации радикалов ниже чувствительности прибора (10^{16} радикалов/г) полимеризация продолжается. Например, в опыте при 30° (кривая 1, рис. 3) полимеризация длится в течение нескольких суток с постоянной скоростью и за это время образуется примерно $\frac{2}{3}$ общего количества привитого полистирола, т. е. полимеризация основной массы стирола инициирована незначительной долей начального количества радикалов ПП. Очевидно, на протяжении опыта характер процесса меняется.

Первоначально скорость полимеризации лимитируется диффузионный поток мономера и по радиусу волокна имеется градиент концентрации мономера и противоположный градиент концентрации радикалов, постепенно исчезающие. В этот период при 30 и 50° кинетические кривые совпадают (рис. 2), т. е. скорости полимеризации совпадают, поскольку изменение коэффициента диффузии при изменении температуры компенсируется приблизительно таким же изменением концентрации стирола в волокне.

* По данным [6], при облучении в кристаллическом ПП образуется на порядок больше радикалов, чем в аморфном, и концентрация их линейно растет с дозой.

Когда в волокне устанавливается концентрация мономера, близкая к равновесной, процесс лимитирует микродиффузия мономера из областей с наибольшей проницаемостью, где концентрация его приближается к равновесной, к растущим цепям. Следует учесть, что в процессе прививки непрерывно изменяется структура волокна и что она, кроме того, нестабильна, т. е. непрерывно изменяются условия роста и обрыва цепей, что затрудняет анализ кинетики процесса.

Для ряда систем [7, 8] конечный результат процесса прививки формально можно описать обычным уравнением пост-эффекта, выведенным в предположении бимолекулярного обрыва цепей, согласно которому предельное ΔP_0 пропорционально концентрации мономера и логарифму начальной концентрации радикалов, т. е. — крайне медленно возрастает с увеличением дозы облучения. В данном случае также с увеличением температуры понижается концентрация мономера в волокне (рис. 1) и падает ΔP_0 (рис. 3), однако зависимость привеса от дозы облучения аномально высокая (рис. 7) $\Delta P_0 \sim [R]^{0.65}$. Возможно, это объясняется тем, что полимеризация происходит в микрообластях, не связанных друг с другом кинетически (в силу особенностей структуры), и число таких микрообластей возрастает с дозой облучения.

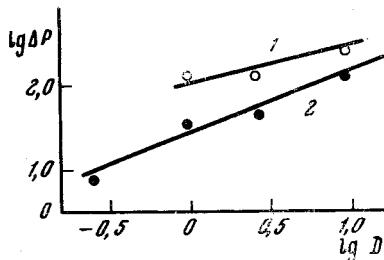


Рис. 7. Зависимость ΔP от дозы облучения

Температура волокна: 1 — 30°, 2 — 50°

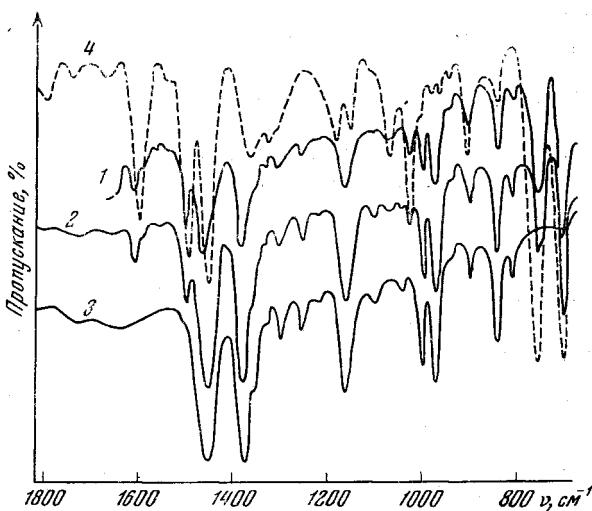


Рис. 8. ИК-спектры полипропиленовых волокон с ΔP :

1 — 51,5% стирола, 2 — 19,5% стирола, 3 — исходное волокно, 4 — полистирольная пленка, толщина 20 μ

Типичные результаты испытания механических свойств волокон при различных температурах приведены в табл. 2; диаграммы изометрического нагревания (ДИН) — на рис. 9.

На ДИН исходного волокна (рис. 9, кривая 1) имеется один максимум $\sigma'_{\max} = 0,43 \text{ кГ/мм}^2$ при температуре $t'_{\max} = 115^\circ$; его величина σ'_{\max} свидетельствует о высокой степени ориентации ПП. Привитые волокна имеют два максимума: σ'_{\max} — в той же области температур, что свидетельствует о сохранении ориентированной структуры ПП, и второй максимум σ''_{\max}

при $t''_{\max} = 50-55^\circ$. Величина σ''_{\max} возрастает с увеличением количества привитого полистирола от 0,28 кГ/мм² при $\Delta P = 19,5\%$ (кривая 2, рис. 9) до 0,76 кГ/мм² при $\Delta P = 198\%$ (кривая 4). При повторном снятии ДИН (при первом температуру подняли только до 105°) второй максимум отсутствовал, ДИН привитого волокна при этом подобна ДИН исходного. Можно полагать, что возникновение второго максимума обусловлено наличием в волокне структур ориентированного полистирола. В работе [9] показано, что величина σ_{\max} на ДИН волокон полистирола может служить характеристикой молекулярной ориентации.

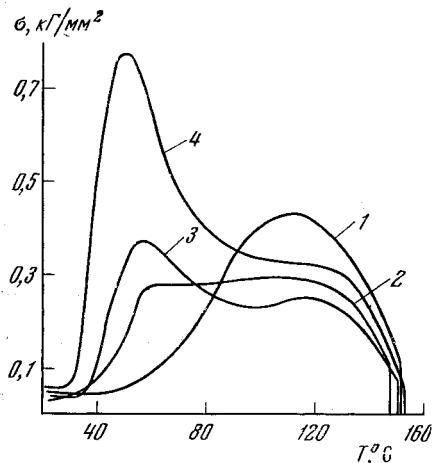


Рис. 9. Диаграммы изометрического нагревания волокон ПП с привитым полистиролом:

1 — исходное; 2, 3, 4 — привитые с ΔP , равным 19,5, 51,5, 198% соответственно

волокон по сравнению с исходными при повышении температуры. Соответственно E_{sp} привитого волокна при 100° в пять раз меньше, чем исходного.

Таким образом, в выбранных условиях синтез привитого полистирола происходит по всему объему волокна в контакте с ориентированными структурами ПП. Непосредственно в процессе синтеза образуются ориентированные структуры полистирола, химически связанные с сохраняющимися ориентированными структурами ПП, образующие с ними единую систему, работающую совместно при механическом нагружении волокон.

Выводы

- Исследован процесс привитой полимеризации стирола на высокоориентированных волокнах полипропилена, инициированный свободными радикалами, образовавшимися в результате предварительного облучения волокон γ -лучами Co^{60} .
- Методами спектроскопии, сопоставленными с результатами кинетических измерений, показано, что привитый полистирол образуется в аморфных областях и распределен по всему объему волокон.
- Изучены механические и термомеханические свойства волокон и показано, что привитый полистирол в процессе синтеза на полипропиленовом волокне образует ориентированные структуры.

Поступила в редакцию
27 IX 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Власов, П. Я. Глазунов, Н. В. Михайлов, С. Р. Рафиков, Л. Г. Токарева, Б. Л. Цейтлин, М. В. Шаблыгин, Докл. АН СССР, 144, 382, 1962.
2. Т. Тода, J. Polymer Sci., 58, 411, 1962.
3. А. И. Куреленко, Л. Б. Сметанина, Л. Б. Александрова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 7, 1935, 1965.
4. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
5. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 2051, 1956.
6. В. К. Милинчук, Диссертация, М., 1964.
7. J. Dobo, A. Somogyi, T. Czvikovszky, J. Polymer Sci., C4, 1173, 1963.
8. А. И. Куреленко, В. И. Глухов, Докл. АН СССР, 166, 901, 1966.
9. J. E. Rudd, R. D. Andreivs, J. Appl. Phys., 29, 1421, 1958.

GRAFT-POLYMERIZATION OF STYRENE ON POLYPROPYLENE

A. I. Kurilenko, E. P. Danilov, V. A. Temnikovskii

Summary

It has been studied graft-polymerization of styrene from gaseous phase on polypropylene fibers priorly γ -irradiated in vacuo. The ideas about mechanism of the process and structure of the grafted fibers are obtained by comparison of the results of kinetics of sorbtion, graft-copolymerization and radicals decay in course of polymerization with the data of IR-spectroscopy and thermomechanic measurements. Oriented structures of grafted polystyrene are formed directly at synthesis.