

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 11

УДК 66.095.26:678.(742+746):678-13

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРИВИВКИ  
СТИРОЛА К ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫМ ПЛЕНКАМA. С. Тевлина, Г. С. Колесников, С. Н. Сивидова,  
B. В. Рыльцев

Ранее [1] указывалось на получение привитых сополимеров стирола и полипропилена с целью дальнейших их химических превращений. В данной работе мы пытались более детально изучить закономерность прививки стирола к полипропилену и оценить влияние свойств самого полипропилена на прививку и свойства привитых сополимеров и на свойства ионитовых мембран, полученных на их основе.

В работе использовали нестабилизированную полипропиленовую пленку, изготовленную в НИИПП (пленка 1), и стабилизированную ориентированную пленку (пленка 2), изготовленную в МИГХТ им. Ломоносова (см. табл. 1).

Таблица 1

## Свойства исходных полипропиленовых пленок

Пленка	Стабилизатор	Ориентация	Прочность при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	[η] (декалин, 135°), дл/г	Атактичность *, %
1	—	—	127	3,0	11,7
2	Ионол **	Одноосная вытяжка	1620	2,5	12,4

\* Атактичность определяли при помощи экстракции кипящим *n*-гептаном, предполагая, что растворившаяся фракция состоит из полностью атактического полимера [2].

\*\* 2,6-Ди-(трет.бутил)-4-метилфенол.

При исследовании реакции привитой сополимеризации стирола к полипропиленовой пленке нами изучалось влияние различных факторов — количества инициатора, температуры, соотношения полимер : мономер, продолжительности реакции — на выход привитого полистирола. Мы пытались отыскать такое сочетание перечисленных условий, при которых процесс привитой сополимеризации протекал бы оптимально, при помощи математико-статистического метода планирования эксперимента, примененного нами ранее к аналогичной системе [3]. В качестве критерия оптимизации нами был выбран выход привитого полистирола, который определяли весовым путем, в процентах по отношению к весу исходной пленки.

На основании приведенного исследования было установлено, что оптимальные условия прививки следующие: инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты — 0,7 мол. %, отношение полипропилен : стирол — 0,00344, температура реакции 66°.

Для сравнения свойств привитых сополимеров на основе пленок 1 и 2 мы получали привитые пленки с одинаковой эффективностью прививки, равной 30 %. Эффективность прививки (в %) определяли как отношение веса привитого полистирола к общему весу привитого сополимера.

Время прививки, необходимое для достижения такой эффективности, для пленки 1 составляло 1 час 45 мин., а для пленки 2 — 2 часа 10 мин.

Оптимальные условия получения привитых сополимеров для этих пленок оказались одинаковыми, кроме продолжительности прививки. В пленке 2, по-видимому, стабилизатор замедляет процесс набухания ее в стиро-

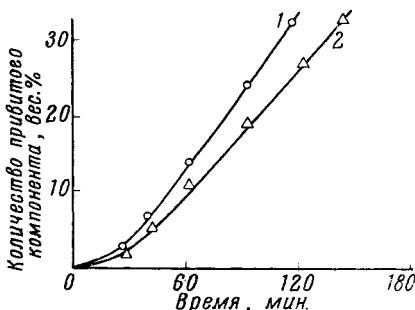


Рис. 1. Зависимость эффективности прививки от продолжительности реакции:

1 — для нестабилизированной полипропиленовой пленки 1; 2 — для стабилизированной ориентированной полипропиленовой пленки 2

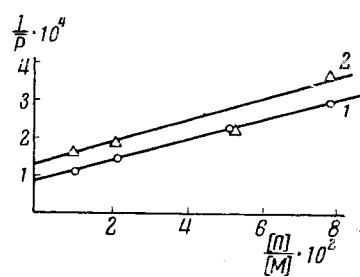


Рис. 2. Зависимость  $1/\bar{P}$  полистирола от соотношения полипропилен : стирол ( $\Pi/[M]$ ):

1 — для нестабилизированной полипропиленовой пленки 1; 2 — для стабилизированной ориентированной полипропиленовой пленки 2

ле, а следовательно и процесс прививки, что согласуется с мнением авторов [4].

Нами была изучена зависимость эффективности прививки (ЭП) от времени [5]; она является линейной в начале реакции и нелинейной в последующий период.

Причиной такой зависимости, наряду с замедлением реакции обрыва (эффект Тромсдорфа — Нофита, гель-эффект), служит особенность теплообмена при блочной полимеризации. С ростом глубины полимеризации возрастает вязкость системы полимер — мономер и начинает повышаться температура вследствие ухудшения теплообмена между реакционной массой и окружающей средой.

В этих условиях, во-первых, трудно получить привитый сополимер с заданной степенью прививки, во-вторых, при высоких степенях прививки пленка получается хрупкой.

Чтобы избежать указанных недостатков нами был применен метод последовательной прививки. При этом прививку прерывали в момент, соответствующий по графику началу перехода от линейной зависимости эффективности прививки от времени к нелинейной. Визуально этот момент соответствует началу образования блока.

Привитую пленку отделяли от гомополимера длительной экстракцией этилацетатом до прекращения извлечения растворимой части, высушивали и помещали в свежий раствор инициатора в мономере, аналогичный первоначальному, для продолжения прививки. При этом линейная зависимость эффективности прививки от времени не нарушалась. Таким способом удавалось получить привитый сополимер с заранее заданной эффективностью прививки с точностью до 0,5 %.

Результаты определения оптимальных условий прививки представлены на рис. 1. По тангенсу угла наклона прямых и отрезкам, отсекаемым ими на оси абсцисс были определены коэффициенты функциональной зависимости эффективности прививки от времени. Они равны для пленки 1:

$y = (0,35x - 7,0) \cdot 100$ , для пленки 2:  $y = (0,28x - 5,6) \cdot 100$ , где  $y$  — эффективность прививки,  $x$  — продолжительность прививки.

При реакции привитой сополимеризации макрорадикал, инициирующий реакцию, образуется в результате передачи цепи через полимер в процессе полимеризации стирола. Для оценки возможности осуществления реакции передачи цепи мы попытались определить константу передачи через полимер  $C_n$ .

Определение констант передачи цепи мы проводили с целью оценки реакционной способности пленок 1 и 2 в реакции передачи цепи.

Течение реакции передачи цепи влияет, главным образом, на средний коэффициент полимеризации полимера.

При термической полимеризации стирола в присутствии передатчиков цепи применимо уравнение Майо для определения констант передачи [6].

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_n \frac{[\Pi]}{[M]},$$

где  $\bar{P}_0$  — средний коэффициент полимеризации полимера в отсутствие передатчика цепи;  $\bar{P}$  — средний коэффициент полимеризации полимера в присутствии передатчика цепи,  $[\Pi]$  — концентрация передатчика цепи;  $[M]$  — концентрация мономера.

Результаты определения константы передачи цепи приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Таблица 2

Определение констант передачи цепи

Пленка	$[\Pi] \cdot 10^2$	$[\eta]$ полистирола (бензол, 25°), $\text{дл/г}$	Мол. вес полистирола	Коэффициент полимеризации $P$	$1/\bar{P} \cdot 10^4$	Константа передачи $C_n \cdot 10^2$
1	1,24	3,0	1120000	10800	0,93	2,6
	2,48	2,42	813000	7800	1,28	
	5,59	1,73	512000	4940	2,03	
	7,70	1,50	427000	4100	2,74	
2	1,24	2,2	708000	6800	1,47	3,0
	2,48	1,9	589000	5650	1,78	
	5,59	1,8	575000	5500	1,84	
	7,70	1,2	316000	3040	3,29	

Для определения константы передачи цепи реакцию проводили в запаянных ампулах в отсутствие инициатора. Ампулы предварительно обезгаживали и вакуумировали. Пленку полипропилена растворяли в стироле и выдерживали при 66° столько времени, чтобы конверсия мономера в полимер составляла 10—20 %. На это требовалось от 20 до 30 час.

Для полученных полимеров определяли молекулярные веса вискозиметрическим методом. Константу передачи цепи определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $1/\bar{P}$  от  $[\Pi]/[M]$  (см. рис. 2). Величина  $1/\bar{P}_0$ , определенная экстраполяцией прямых на нулевую концентрацию полипропилена, согласуется с величиной, найденной экспериментально при полимеризации стирола в тех же условиях в отсутствие полипропилена ( $1/\bar{P}_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  для 1 и  $1,2 \cdot 10^{-4}$  для пленки 2; экспериментально найденная величина  $1/\bar{P}_0 = 1,3 \cdot 10^{-4}$ ).

Сопоставление констант передачи цепи показывает, что для нестабилизированной (пленка 1) и для стабилизированной полипропиленовой пленки (пленка 2) константы передачи цепи практически одинаковы, т. е. стабилизатор замедляет скорость привитой сополимеризации, но не влияет на механизм привитой сополимеризации.

Если сравнить константу передачи цепи через полипропилен с константой передачи цепи через полиэтилен [5], то более высокая константа

передачи цепи через полипропилен указывает на его большую реакционную способность в реакциях привитой сополимеризации. Это объясняется, по-видимому, наличием в макромолекуле полипропилена групп СН, наиболее легко участвующих в реакциях передачи цепи.

Было интересно сравнить некоторые свойства привитых сополимеров на основе пленок 1 и 2. Важным вопросом является определение числа и

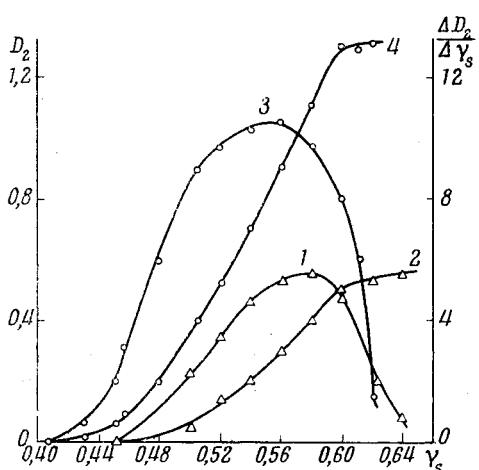


Рис. 3. Молекулярновесовое распределение полистирола:

1, 2 — нестабилизированная полипропиленовая пленка 1; 3, 4 — стабилизированная ориентированная полипропиленовая пленка 2;  
1, 3 — дифференциальные кривые; 2, 4 — интегральные кривые

длины привитых ветвей полистирола. Исходя из литературных данных [7] об идентичности состава и молекулярного веса привитых ветвей и одновременно образующегося гомополимера, мы рассчитали частоту прививки ( $Q$ ), характеризующуюся числом элементарных звеньев полипропилена между привитыми ветвями полистирола. Это, в свою очередь, позволило определить среднее число ветвей полистирола, привитых к макромолекуле полипропилена (в обоих случаях, естественно, были найдены среднестатистические величины). Полученные результаты приведены в табл. 3.

Расчет частоты прививки проводили по формуле:

$$Q = \frac{g_{\text{пп}}}{g_{\text{пс}}} \cdot \frac{M_{\text{в}}}{M_{\text{зв}}},$$

где  $g_{\text{пп}}$  — вес исходной пленки;  $g_{\text{пс}}$  — вес привитого полистирола;  $M_{\text{в}}$  — молекулярный вес привитых боковых ветвей полистирола;  $M_{\text{зв}}$  — молекулярный вес элементарного звена полипропилена.

На рис. 3 приведены кривые молекулярновесового распределения гомополистирола, образующегося при прививке полистирола к полипропиленовым пленкам 1 и 2. Изучение полидисперсности проводили методом турбидиметрического титрования на фотоколориметре ФЭК-М при  $20 \pm 0,1^\circ$ .

Таблица 3

Частота прививки полистирола к полипропилену

Пленка	Мол. вес исходного полипропилена	Мол. вес привитого полистирола	Частота прививки, $Q$	Число ветвей полистирола на 1 макромолекулу полипропилена
1	513 000	71 000	4200	3
2	316 000	71 000	4200	2

В качестве растворителя применяли бензол, в качестве осадителя — метанол.

Если принять, что гомополистирол, образовавшийся в процессе прививки, имеет не только тот же самый молекулярный вес, что и привитые ветви, но и то же самое молекулярновесовое распределение, то из рис. 3 видно, что при прививке к обоим полипропиленовым пленкам боковые ветви полистирола характеризуются значительной полидисперсностью.

Было изучено изменение механических свойств привитых сополимеров (предел прочности при растяжении) от степени прививки для пленок 1 и 2; полученные данные приведены в табл. 4.

Предел прочности при растяжении определяли на разрывной машине типа SZ-50-1. Как видно из табл. 4, предел прочности при растяжении пленки 1 увеличивается с увеличением степени прививки, а пленки 2 уменьшается. Уменьшение прочности пленки 2 связано, по-видимому, с релаксационными процессами, которые происходят при повышенной температуре во время реакции привитой сополимеризации, в результате чего пленка переходит в менее ориентированное состояние. Ориентация плен-

Таблица 4

**Механические свойства привитых сополимеров в зависимости от степени прививки**  
(Ширина образца — 1 см, толщина — 100 мк)

Степень прививки, %	Предел прочности при растяжении, кг/см <sup>2</sup>	Степень прививки, %	Предел прочности при растяжении, кг/см <sup>2</sup>
<b>Пленка 1</b>		<b>Пленка 2</b>	
0	130	0	1600
14	155	14	1000
30	190	30	930
46	280	46	690

ки 2 все же остается достаточно высокой, так как прочность при растяжении пленки 2 со степенью прививки 46% в 2 раза выше, чем у пленки 1 при той же степени прививки.

### Выводы

- Изучены закономерности прививки стирола к полипропиленовым пленкам различной структуры.
- Установлено, что оптимальные условия получения привитых сополимеров для нестабилизированной ориентированной полипропиленовой пленки одинаковы, кроме продолжительности прививки.
- Изучены некоторые свойства привитых сополимеров полипропилен — полистирол.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24 XII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

- А. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Э. П. Агапова, Высокомолек. соед., **6**, 1327, 1964.
- Т. Кессер, Полипропилен, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 82.
- С. П. Новикова, Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, В. В. Бирюков, Высокомолек. соед., **A9**, 605, 1967.
- Жун Жуй, Х. А. Стасюк, Л. А. Кочергинская, Н. Д. Розенблум, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1963, № 5, 12.
- С. В. Котлярова, Диссертация, 1965.
- К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженинс, П. Ольсон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 37.
- Y. Ogata, N. Jasumoto, T. Fujine, J. Minoura, M. Imoto, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., **65**, 1136, 1962.

### STUDY OF SOME DEPENDENCES OF STYRENE GRAFTING TO POLYPROPYLENE FILMS

**A. S. Tevlina, H. S. Kolesnikov, S. N. Sividova, V. V. Ryl'tsev**

#### Summary

Optimum conditions of synthesis of graft-copolymers of styrene to stabilized and unstabilized polypropylene films are the same except of the reaction time. The process of grafting depends on properties of starting polypropylene. Yield strength at drawing of the graft-copolymer prepared from unstabilized polypropylene film much lower than that for stabilized oriented one.