

УДК 541.64:547.39

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Осипенко И. Ф., Мартинович В. И.

Исследован процесс модифицирования пленок и волокон ПЭТФ путем прививки акриловой кислоты, инициированной радикалами, образующимися при термическом разложении пероксида бензоила. Предварительное набухание ПЭТФ в ДХ изменяет его сорбционно-диффузионные свойства и способствует увеличению степени прививки. Введение солей двухвалентных железа, меди, никеля в случае химического инициирования снижает выход гомополимера и увеличивает эффективность привитой полимеризации. Варьируя условия прививки, можно получать катионообменные материалы с регулируемым распределением полиакриловой кислоты по сечению и с различным комплексом свойств.

Прививка акриловой кислоты (АК) к пленкам и волокнам ПЭТФ позволяет улучшить их накрашиваемость, адгезию, гидрофильность, антистатические свойства [1]. Существенное значение имеет обеспечиваемая этим методом возможность придания ПЭТФ катионообменных свойств. Известно, что ткани и нетканые материалы на основе ПЭТФ используются в ряде процессов в качестве фильтров, и введение карбоксильных групп путем прививки АК расширяет их возможности, позволяя совмещать очистку от механических примесей и хемосорбцию. Кроме того, наличие ионогенных групп дает возможность фиксировать бактерицидные ингредиенты, которые способствуют защите фильтров от биологического разрушения. Привитые пленки ПЭТФ — полиакриловая кислота могут быть использованы в качестве ионоселективных мембран. Однако прививка виниловых мономеров на ПЭТФ связана с серьезными трудностями. Химическое строение ПЭТФ не позволяет создать на его макротепях значительную концентрацию радикалов, которые могли бы инициировать прививку, в частности, при воздействии ионизирующих излучений [2], а высокая степень кристалличности и упорядоченность аморфных областей затрудняют диффузию мономера. Поэтому, несмотря на наличие ряда работ по прививке АК на ПЭТФ [3–6], задача получения сополимеров с высокой степенью прививки остается актуальной. Цель настоящей работы — исследование процесса прививки АК на ПЭТФ, инициированной радикалами, образующимися в процессе термического разложения пероксида бензоила (ПБ), и изучение физико-химических свойств полученных сополимеров.

Исходными материалами служили неориентированная пленка ПЭТФ производства Владимирского химического завода (толщина 220–250 мкм) и волокна ПЭТФ производства Могилевского ПО «Химволокно» (толщина 10 мкм, кратность вытяжки 3). Ориентацию пленок ПЭТФ до прививки осуществляли их растяжением в воде при 363 К до нужной кратности вытяжки  $\lambda$ . АК очищали перегонкой при давлении 50 ГПа. Перед прививкой образцы ПЭТФ (в необходимых случаях обработанные ДХ при 293 К в течение 1–60 мин) выдерживали 15 мин в 5%-ном толуольном растворе ПБ. Затем образцы извлекали и после удаления толуола помещали в сосуды с водными растворами АК. Контролировали отношение массы ПЭТФ к массе АК  $w$ , для подавления гомополимеризации добавляли ингибиторы. Продолжительность полимеризации  $t$  составляла 1–6 ч при 353 К. После окончания нагревания образцы отмывали от гомополимера кипящей водой и высушивали до постоянного веса. Количество привитой ПАК  $\Delta M$  выражали в процентах от массы исходного ПЭТФ. Определяли также степень конверсии АК в гомо- и привитой полимер  $Q$  и эффективность прививки  $E_p$  (отношение массы привитого полимера к общей массе образовавшегося гомо- и привитого полимера).

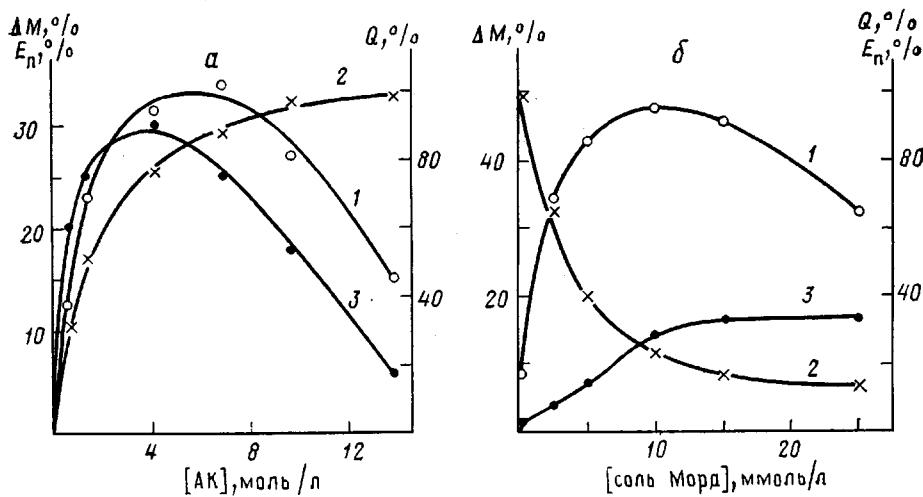


Рис. 1. Зависимость степени прививки (1), степени конверсии АК (2) и эффективности прививки (3) АК на пленки ПЭТФ от концентрации АК при [соль Мора]=0 (а) и от концентрации соли Мора при [АК]=2 моль/л (б).  $\tau=1$  ч,  $w=0,5$

При исследовании накрашиваемости привитых волокон использовали красители дисперсионный синий К и метиленовый голубой. Навеску волокна (0,2 г) помещали в водный раствор или дисперсию красителя (объем 100 мл, концентрация 0,2 г/л) и выдерживали там 2 ч при 353 (для метиленового голубого) или 373 К (для дисперсионного синего). Затем волокна дважды отмывали водой в течение 1 ч при 373 К. Величину накрашиваемости  $\Delta M$  находили с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-56М по разности количеств красителя, поглощенного волокном при крашении и отмытого, и выражали в граммах красителя на 1 г волокна. Для изучения характера распределения ПАК по сечению пленки окрашивали в аналогичных условиях основным красителем родамином С, фиксирующимся на кислотных группах полимера. После этого поперечные срезы пленок исследовали с помощью оптического микроскопа. Прочность и теплостойкость пленок изучали на приборе УМИВ-3. Статическую обменную емкость (СОЕ) определяли по 0,1 н. NaOH, влагооглощение при pH 7 [7].

Исследовано влияние природы растворителя, концентрации мономера, инициатора, ингибиторов гомополимеризации, структуры исходного ПЭТФ на процесс прививки АК. При одинаковых условиях прививки в случае предварительного введения ПБ в полимер путем сорбции из толуольного раствора  $\Delta M$  существенно больше, чем при введении ПБ непосредственно в полимеризационный раствор. Например, при  $\tau=1$  ч и  $[АК]=1,5$  моль/л величины  $\Delta M$  соответственно равны 23 и 8 %. Такая закономерность объясняется, на наш взгляд, как преимущественным сосредоточением в первом случае радикалов, образующихся при разложении ПБ, в фазе полимера, так и установленной в работе [8] более высокой эффективностью реакции распада ПБ в микрореакторах между элементами структуры полимера за счет иммобилизации радикалов стенками, приводящей к увеличению вероятности образования макрорадикалов. Необходимо, однако, чтобы в дальнейшем прививка осуществлялась из раствора, не экстрагирующего ПБ из ПЭТФ. Поэтому в качестве растворителя АК в изучаемом процессе целесообразно использовать воду.

Величина  $\Delta M$  является функцией  $[АК]$  (рис. 1, а). Тенденция к снижению  $\Delta M$  и  $E_n$ , наблюдаемая при  $[АК]>3$  моль/л, является следствием параллельного повышения скорости гомополимеризации в растворе с ростом  $[АК]$ , которое приводит к исчерпыванию мономера. Кроме того, накапливающийся гомополимер увеличивает вязкость реакционной среды, что затрудняет диффузию молекул АК к растущим полимерным цепям. В связи с этим последующие опыты проводили при  $[АК]=2$  моль/л.

Исследована возможность увеличения  $\Delta M$  и  $E_n$  путем дезактивации низкомолекулярных радикалов, вызывающих гомополимеризацию АК, с помощью ингибиторов, применяемых при радиационной прививке — солей железа, меди, никеля, а также многоатомных фенолов (гидрохинона, пирогаллола, *n*-метоксифенола). Эксперименты показали, что органические

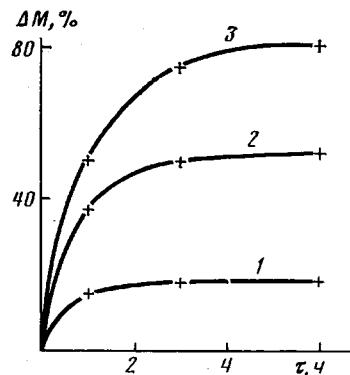


Рис. 2

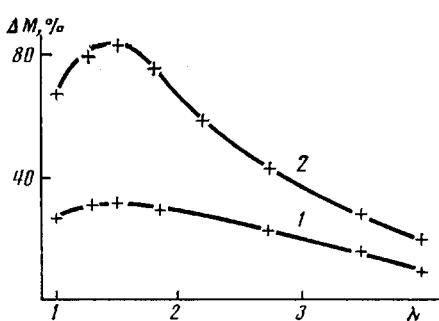


Рис. 3

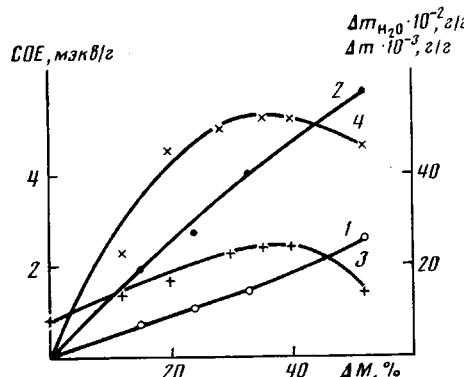


Рис. 4

ингибиторы в концентрациях 5–20 ммоль/л подавляют как гомополимеризацию, так и прививку. Наилучший результат достигнут при использовании соли Мора  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в концентрациях 10–15 ммоль/л (рис. 1, б). Приведенную на рис. 1, б зависимость можно объяснить тем, что при невысоких концентрациях ионы  $\text{Fe}^{2+}$  мигрируют в полимер в небольшой степени и поэтому дезактивируют преимущественно низкомолекулярные радикалы, образующиеся у границы раздела раствор – полимер. Однако при больших концентрациях соли Мора увеличивается количество ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , дифундирующих в полимер. Вследствие этого они во все большей степени начинают дезактивировать макрорадикалы, препятствуя зарождению и росту привитых цепей. Кроме того, поскольку ионы  $\text{Fe}^{2+}$  ускоряют распад ПБ, их высокая концентрация способствует быстрому расходованию инициатора.

Так как для обеспечения высокого выхода привитой ПАК требуется значительная концентрация макрорадикалов в течение всего времени реакции, температура прививки (353 К) была выбрана опытным путем с учетом кинетических характеристик термического разложения ПБ [9].

На скорость прививки и величину  $\Delta M$  заметно влияет обработка исходных пленок и волокон ДХ (рис. 2). Такое воздействие более эффективно, нежели описанное в работе [6] введение бензилового спирта в реакционную смесь. Обработка ДХ стимулирует сорбцию и диффузию ПБ и АК (так, количество поглощенного неориентированной пленкой ПБ возрастает с 1,5 до 4%, а коэффициент диффузии АК при 293 К – от  $1 \cdot 10^{-12}$  до  $4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ ). В результате увеличивается вероятность образования привитых цепей по всему объему материала, а концентрация мономера в зоне прививки остается значительной благодаря улучшению диффузии АК.

Зависимость степени прививки от кратности вытяжки исходного ПЭТФ носит экстремальный характер (рис. 3). Рост  $\Delta M$  при увеличении  $\lambda$  до 1,5 можно объяснить распрямлением части макромолекул в аморфных областях и возрастанием доли свободного объема. Эти изменения способствуют

сорбции ПБ и АК, а также создают возможность накопления более значительных количеств ПАК в межламелярных областях.

Оптико-микроскопический анализ поперечных срезов пленок показал, что при прививке на неориентированный ПЭТФ в отсутствие ДХ имеет место локализация ПАК в приповерхностных слоях. Толщина привитых слоев зависит от  $\Delta M$  и составляет 10–40 мкм. Но при использовании ДХ прививка уже 17% ПАК обеспечивает высокую концентрацию карбоксильных групп в глубинных слоях пленок. Наблюдаемый характер распределения ПАК в привитых пленках находится в согласии с результатами расчета характеристического параметра привитой полимеризации  $\alpha$  по предложенному в работе [10] диффузионно-кинетическому уравнению

$$\alpha \text{ th } \alpha = VL^2 / 4D[\text{AK}]_0,$$

связывающему скорость прививки  $V$  с диффузионными характеристиками материала – равновесной концентрацией мономера  $[\text{AK}]_0$  и коэффициентом диффузии  $D$  ( $L$  – толщина пленки). В случае прививки с применением ДХ  $\alpha < 4$ , что указывает на протекание реакции в диффузионно-кинетическом режиме, в отличие от прививки без ДХ, при которой  $\alpha > 4$ . Это соответствует, согласно работе [11], диффузионному режиму. Распределение ПАК по сечению при прививке на предварительно вытянутые пленки ПЭТФ, обработанные ДХ, зависит от  $\lambda$ . При  $\lambda \leq 2$  ПАК распределена по всему объему, а при  $\lambda \geq 2,5$  она локализуется у поверхности.

Предел прочности пленок в результате прививки снижается на 10–20% и при содержании ПАК 15–75% от массы ПЭТФ и  $\lambda=3$  составляет 120–140 МПа. Прививка на неориентированную пленку 75% ПАК увеличивает температуру текучести с 530 до 600 К. При прививке на предварительно вытянутые пленки приповерхностные области, обогащенные ПАК, обеспечивают материалам повышенную теплостойкость и при меньших значениях  $\Delta M$  [12].

Влагопоглощение и СОЕ привитых сополимеров ПЭТФ – ПАК увеличиваются с ростом степени прививки (рис. 4). Среднее количество молекул воды, связанное с одной карбоксильной группой набухшего сополимера, при pH 7 изменяется от 2,0 при  $\Delta M=15\%$  до 3,4 при  $\Delta M=86\%$ . Скорость сорбции воды и замещения водорода карбоксильных групп при ионном обмене также повышается с увеличением  $\Delta M$  [13]. СОЕ не зависит от характера распределения ПАК по объему.

Степень сорбции красителей модифицированными волокнами увеличивается с ростом  $\Delta M$  ПАК, что отмечалось и в работах [4, 6]. Однако дальнейшее увеличение степени прививки (после  $\Delta M=40\%$ ) приводит уже к снижению накрашиваемости (рис. 4). Последний факт свидетельствует о том, что при прививке  $>40\%$  ПАК на сорбцию красителей значительно влияют прогрессирующее заполнение свободного объема волокон микроструктурами ПАК и образование пространственной сетки, препятствующие диффузии красителей. Экстремальный характер зависимости степени сорбции красителей от степени прививки ПАК аналогичен отмеченному ранее [14] для зависимости деформационно-прочностных и термических свойств сополимеров ПЭТФ – ПАК от  $\Delta M$ , что связано, как указывается в работе [14], с изменением энергии межмолекулярного взаимодействия макромолекул в аморфной фазе ПЭТФ. Характерно, что накрашиваемость метиленовым голубым при  $\Delta M>40\%$  также начинает снижаться, несмотря на возрастание концентрации карбоксильных групп, что свидетельствует о решающей роли структуры волокна и при объемном крашении основными красителями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stolarewicz A., Kurzeja L., Pasierbski R. // Polymery. 1973. V. 18. № 12. P. 623.
2. Sakurada I., Ikada Y., Kawahara T. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 9. P. 2329.
3. Huglin M., Zlatev V. // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 2. P. 199.
4. Kale P. D., Lokhande H. T., Rao K. N., Rao M. N. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 2. P. 461.
5. Яблочкина Ю. А., Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Габриелян Г. А., Роговин З. А. // Хим. волокна. 1980. № 5. С. 21.

6. *Hebeish A., Shalaby S., Bayazeed A.* // *J. Appl. Polymer Sci.* 1981, V. 26, № 10. Р. 3245.
7. *Салдадзе К. М., Пашков А. Е., Тигов В. С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. М., 1960. С. 89.
8. *Пустошный В. П., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1295.
9. *Анголовский В. Л.* Органические перекисные инициаторы. М., 1972. С. 315.
10. *Круль Л. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1983, Т. 25, № 8. С. 607.
11. *Odian G., Kruse R. L.* // *J. Polymer Sci. Polymer Symp.* 1969. № 22. Р. 691.
12. *Осипенко И. Ф., Мартинович В. И., Прокопчук Н. Р.* // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 3. С. 247.
13. *Осипенко И. Ф., Мартинович В. И.* // Ионный обмен и хроматография. Л., 1984. С. 31.
14. *Прокопчук Н. Р., Мартинович В. И., Осипенко И. Ф.* // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 3. С. 248.

Институт физико-органической  
химии АН БССР

Поступила в редакцию  
20.V.1986

**MODIFICATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY GRAFTING  
OF ACRYLIC ACID**

**Osipenko I. F., Martinovich V. I.**

**Summary**

Modification of PETP films and fibers by grafting of acrylic acid initiated with radicals being formed as a result of thermal degradation of benzoyl peroxide has been studied. Preliminary swelling of PETP in dichlorethane is shown to change its sorption-diffusional properties and to facilitate an increase of the degree of grafting. Introducing of bivalent iron, copper, nickel salts in the case of chemical initiation decreases the homopolymer yield and increases the efficiency of graft polymerization. By variation of conditions of grafting one can to obtain the cation-exchanger materials having the regulated distribution of polyacrylic acid along the section and various complexes of properties.