

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ КРАХМАЛА И СТИРОЛА

*В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ,
И. И. Конорева*

Привитые сополимеры на основе природных макромолекул представляют большой интерес с точки зрения модификации свойств естественных полимеров. Благодаря разработанным в последнее время методам удается получить комбинации полимеров природного и синтетического происхождения, каждый из которых в отдельности существенным образом отличается по своим свойствам от другого, и получать таким образом весьма ценные для применения продукты.

Имеющийся в литературе обширный экспериментальный материал по модификации свойств натурального каучука при прививке на него различных виниловых полимеров [1] показывает, насколько широки возможности получения новых типов полимеров при подобных превращениях. Получены привитые сополимеры при комбинации целлюлозы и белков [2], а также различные винилированные производные целлюлозы, обладающие весьма интересными свойствами [3, 4]. Заслуживают внимания работы, посвященные синтезу привитых сополимеров на основе крахмала. Согласно патентным данным [5] можно привить акрилонитрил на крахмал при обычной полимеризации акрилонитрила в присутствии крахмала. Есть указание также на способ получения привитого сополимера крахмала и стирола через аллильные производные крахмала [1]. Берлинским сотрудниками было показано [6, 7], что возникающие при криолизе растворов крахмала макрорадикалы можно использовать для получения привитых сополимеров его с виниловыми мономерами.

Комбинация в виде привитого сополимера таких двух различных полимеров, как предельно гидрофильный природный полимер крахмала и гидрофобный полистирол, должна обладать исключительно интересными свойствами.

В настоящей работе нами преследовались две цели: получение привитых сополимеров крахмала и стирола сравнительно простым методом — созданием перекисных групп на крахмале при обработке его озоном и последующей полимеризацией стирола на этом «активированном» крахмале — и изучение свойств таких сополимеров, ибо, несмотря на известные факты получения привитых сополимеров крахмала и стирола, данные об их свойствах отсутствуют.

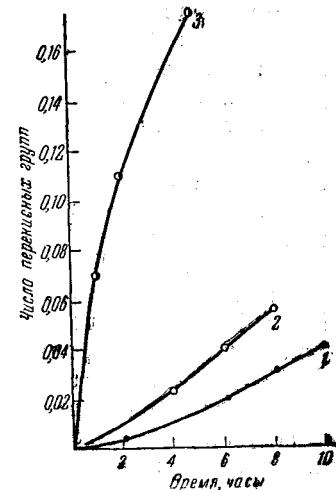
В литературе имеются указания на то, что при действии озона на низкомолекулярные кетоны, альдегиды и спирты, а также высшие кислоты образуются гидроперекиси [8], которые могут распадаться с образованием свободных радикалов. Такой метод накопления активных перекисных и гидроперекисных групп в применении к полимерам, как это показано одним из нас [9], а также Коршаком и Мозговой [10], может служить для получения привитых сополимеров, когда на поверхность целлюлозы или полиамидов прививают различные полимеры винилового ряда.

Экспериментальная часть

Озонирование крахмала. 0,5—1 г обычного продажного картофельного крахмала в сухом виде при комнатной температуре помещали для озонирования в пробирку с пористым стеклянным дном, через которое в пробирку поступал ток озона. С целью изучения оптимальных условий озонирования и накопления перекисных групп нами проводилось также озонирование крахмала в виде раствора его в воде и в виде водной суспензии (0,5—1 г крахмала в 25—30 мл воды). В этих случаях озон пропускали через водную фазу смеси, находящейся в пробирке, помещенной в механическую качалку для лучшего перемешивания. Время озонирования варьировалось от 1 часа до 10 час. Содержание озона в токе кислорода составляло 4%, скорость пропускания поддерживали постоянной, равной 5 л/час. Во всех случаях перед определением числа перекисных групп, а также перед полимеризацией образцы продували током очищенного от кислорода азота в течение 3—4 час. для удаления растворенного и адсорбированного озона.

Обнаружение и количественное определение числа перекисных* групп во всех случаях осуществляли йодометрическим титрованием подкисленным раствором йодистого калия. Выделяющийся йод оттитровывали тиосульфатом. Были проведены специальные опыты для выяснения возможности образования перекиси водорода в процессе озонирования крахмала в водной суспензии. Оказалось, что озонирование чистой воды в тех же условиях практически не приводит к образованию перекиси водорода (перманганато- и йодометрически были лишь обнаружены ее следы, не поддающиеся количественному определению). В то же время исследование водной фазы суспензии крахмала после озонирования и центрифугирования показывает наличие небольшого количества (10—15% от общего числа) активных — O—O— групп, реагирующих с перманганатом калия. Большая часть активного кислорода, не определяемая

Рис. 1. Скорость накопления перекисных групп на одно мономерное звено крахмала при озонировании:
1 — сухой крахмал; 2 — водный раствор; 3 — водная суспензия



перманганатометрически, но реагирующая с йодистым калием, приходится непосредственно на крахмал, а не на водную фазу. Поэтому можно предположить, что активный кислород в водной фазе присутствует в виде каких-то низкомолекулярных перекисных соединений, образовавшихся из амилозы, растворимых в воде и обладающих более низким окислительно-восстановительным потенциалом. Даже если это — перекись водорода, что нам представляется маловероятным, то ее количество в пересчете на активный кислород составляет, как было сказано, не более 10—15% от общего числа активных — O—O— групп. Кривые накопления перекисных групп во время озонирования в зависимости от агрегатного состояния крахмала приведены на рис. 1, где по оси ординат отложено число перекисных групп, приходящихся на одно мономерное звено крахмала.

* Под термином перекисные группы здесь и далее имеются в виду активные группы —O—O—, выделяющие йод из раствора йодистого калия.

Как видно из рис. 1, наилучшие результаты достигаются при озонировании водной суспензии крахмала, и при 5-часовом озонировании возможно образование в среднем одной перекисной группы на шесть мономерных звеньев крахмала. Следует отметить, что в этом случае озонирование не сопровождается существенной деструкцией крахмала, как это имеет место при озонировании крахмала в виде раствора (на факт деструкции указывает изменение окраски йодного комплекса, который в последнем случае принимает темно-бурую окраску [6]).

Результаты озонирования водной суспензии крахмала при охлаждении смесью воды со льдом не отличались сколько-нибудь заметным образом от результатов озонирования при комнатной температуре.

В дальнейших опытах по полимеризации использовался крахмал, обработанный озоном именно в виде водной суспензии, явившейся средой, в которой проводилась полимеризация стирола.

Полимеризация стирола. Суспензионную полимеризацию стирола в присутствии озонированного крахмала проводили в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании. Стирол, предварительно перегнанный и эвакуированный, вводили в систему в условиях, исключающих контакт его с воздухом.

Весь процесс полимеризации продолжали 3—3,5 часа при постепенном повышении температуры до 90—95°. Были проведены опыты со следующими соотношениями крахмала и стирола: 1 : 5; 1 : 10; 1 : 15; 1 : 20; 1 : 35; 1 : 45.

Были поставлены также опыты по полимеризации стирола в парах на сухом озонированном крахмале в отсутствие кислорода воздуха. Пары стирола при температуре ~80° многократно пропускали через стеклянный фильтр, на котором находилась навеска озонированного крахмала. Судя по изменению внешнего вида крахмала, полимеризация имеет место, однако в этом случае выделить привитый сополимер в чистом виде не удалось.

Разделение продуктов полимеризации. В зависимости от соотношения компонентов нами были получены три различных по внешнему виду продукта сополимеризации. При соотношении крахмала и стирола 1 : 5 вся реакционная масса представляла собой однородный белый раствор, похожий на молоко. Как оказалось впоследствии, это был устойчивый коллоидный раствор привитого сополимера и гомополистирола (побочного продукта реакции полимеризации) в воде. При соотношениях крахмала и стирола, равных 1 : 10; 1 : 15 и 1 : 20, реакционная масса разделялась на два слоя: описанный выше молочноподобный раствор и выпадавшие из него белые творожистые сгустки, являющиеся смесью привитого сополимера, гомополистирола и не вошедшего в реакцию мономерного стирола. При соотношении компонентов 1 : 35 и 1 : 45 вся реакционная масса представляла собой однородную эмульсию привитого сополимера, гомополистирола и воды в стироле.

Для выделения чистых продуктов молочноподобный раствор механически отделяли от густой массы и нагревали его в присутствии хлористого натрия (8—10 г на 80 мл воды) до выпадения привитого сополимера и гомополимера в осадок. Выпавшую смесь после промывания водой обрабатывали бензолом для извлечения полистирола и отделяли нерастворившийся в бензole привитый сополимер. Полистирол из бензольного раствора высаживали метанолом. Густую массу обрабатывали бензолом для извлечения полистирола и от нее отделяли привитый сополимер. Полистирол из бензольного раствора также высаживали метанолом.

Эмульсия, полученная при соотношениях крахмала и стирола 1 : 35 и 1 : 45, оказалась чрезвычайно устойчивой к высыпыванию поваренной солью и для ее разрушения требовалось осторожное нагревание в присутствии разбавленной серной кислоты, после чего разделение продуктов проводили так, как описано выше. Следует заметить, что при кипячении с концентри-

рованной серной кислотой происходил гидролиз крахмальных цепей привитого сополимера с образованием полистирола и низкомолекулярных сахаров, выделявшихся в виде прозрачного стекловидного вещества.

Гидролиз привитых сополимеров и определение молекулярных весов полистирола. Для определения длины боковых цепей полистирола, привитых на крахмале, образцы привитых сополимеров были подвергнуты кислотному гидролизу кипячением в течение 25 час. с разбавленной соляной кислотой (1 : 5). Цепи крахмала разрушались при этом до низкомолекулярных сахаров, и последующим отделением нерастворившегося полистирола, растворением его в бензоле и высаживанием метанолом получали полистирол, свободный от крахмала. Таким же образом можно было определить процентное содержание полистирола в различных образцах привитых сополимеров.

Некоторые обобщенные данные по составу привитых сополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты полимеризации стирола на различных образцах озонированного крахмала

№ опыта	Продолжительность озонирования крахмала, часы	Исходное соотношение крахмал: стирол	Соотношение крахмала и стирола в привитых сополимерах		Выход гомополистирола по отношению к весу мономера, %
			из густой массы	из молочноподобного раствора	
1	3	1 : 5	—	30 : 70	50
2	6	1 : 10	40 : 60	20 : 80	70
3	1	1 : 15	60 : 40	—	6
4	3	1 : 15	55 : 45	—	20
5	5	1 : 15	40 : 60	—	25
6	6	1 : 15	40 : 60	15 : 85	20

Молекулярные веса выделенных таким путем полистирольных ветвей, а также гомополистирола определяли по вязкости растворов в бензоле при 22°. Расчет производили по формуле [11] $[\eta] = 1,01 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.737}$. Результаты определения молекулярных весов приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Молекулярные веса цепей полистирола

Вещество	№ опыта	[η]	M	Число ветвей полистирола на одну макромолекулу крахмала
Полистирол (ПС) из сополимера с содержанием ПС 85%	6	0,57	130 000	10—40
ПС из сополимера с содержанием ПС 60%	6	0,80	230 000	2—5
ПС из сополимера с содержанием ПС 60%	5	0,57	130 000	3—10
ПС из сополимера с содержанием ПС 70%	1	0,50	110 000	5—15
Гомополистирол из густой массы	3	0,53	115 000	—
Гомополистирол из молочноподобного раствора	4	0,92	260 000	—

Термомеханические свойства привитых сополимеров изучали на динамометрических весах [12] при нагрузках 10 и 250 г (диаметр рабочей части пуансона 3,5 мм). Образцы для измерений готовили в виде таблеток прессованием при 125° и давлении 75 кг/см². Термомеханические кривые зависимости деформации от температуры для

привитых сополимеров, а также чистых полистирола и крахмала приведены на рис. 2 и 3.

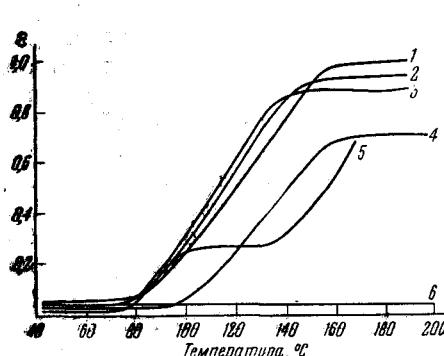


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость деформации от температуры.

1, 2, 3 — привитые сополимеры (опыты 1, 2 и 6); 4 — привитый сополимер, не отмытый от полистирола (опыт 1); 5 — полистирол; 6 — крахмал

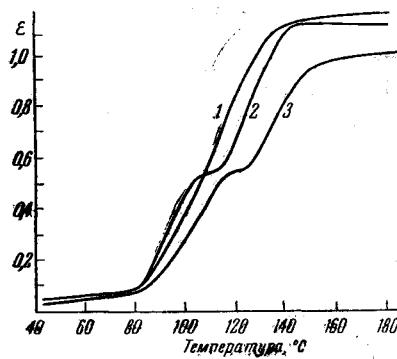


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для привитых сополимеров (опыт 5).

1 — скорость нагревания 2° в мин.; 2 — скорость нагревания 0,7° в мин.; 3 — повторная кривая для образца 2

Обсуждение результатов

Прежде всего заслуживает внимания факт получения трех различных по внешнему виду продуктов реакции полимеризации при разных соотношениях озонированного крахмала и стирола. При небольшом избытке стирола (1 : 15) вся реакционная масса представляла собой устойчивый коллоидный раствор привитого сополимера и гомополистирола в воде, причем в этом случае в реакцию входила почти половина стирола (см. табл. 2); не вошедший в реакцию мономер оставался в качестве дисперсной фазы в системе, образуя эмульсию типа «масло в воде», как это было подтверждено измерением электропроводности системы. Таким образом, белый молочноподобный раствор является коллоидным раствором привитого сополимера и полистирола в воде, содержащим в виде эмульсии мономерный стирол, стабилизованный в воде наличием дифильного привитого сополимера. Об особенностях растворения полистирола в воде в присутствии привитого сополимера и вытекающих из этого фактах будет сказано ниже.

Как уже было сказано, при соотношениях крахмала и стирола, равных 1 : 10, 1 : 15 и 1 : 20, реакционная масса расслаивается и образуется тот же молочноподобный раствор и белая густая масса, состоящая из привитого сополимера, полистирола и непрореагировавшего мономерного стирола. Наличие большого количества стирола сказывается в том, что он уже не может удержаться в виде дисперсной фазы в коллоидном растворе, а увлекается частично вместе с гомополимером и привитым сополимером в отдельную фазу. При большом избытке стирола реакционная смесь, как было показано, представляет собой однородную эмульсию воды в стироле, стабилизованную наличием привитого сополимера. Существование эмульсии типа «вода в масле» было подтверждено измерением электропроводности системы, оказавшейся намного меньше, чем в первых опытах с небольшим избытком стирола.

Как оказалось при дальнейших исследованиях, нет никакого принципиального различия в строении и свойствах чистых привитых сополимеров, выделенных из всех трех групп опытов. Различный внешний вид реакционной массы был связан только с различным соотношением стирола и крахмала (при одинаковых условиях озонирования).

При небольших избытках стирола расходовалась большая часть мономера (см. табл. 4), но оставалось достаточное количество воды, которая служила дисперсионной средой для образующихся эмульсий, а при большом избытке стирола к концу реакции оставалось преобладающее по сравнению с водой количество мономера и вода являлась уже дисперсной фазой. Естественно предположить, что в этом последнем случае также имело место образование тех же продуктов реакции, что и в опытах с небольшим избытком стирола; однако, ввиду наличия большого количества мономерного стирола, эти продукты не были заметны в общей однородной эмульсии привитого сополимера, гомополистирола и воды в стироле.

Таким образом, привитый сополимер крахмала и стирола, вследствие своей дифильности, является хорошим эмульгатором для эмульсий как прямого, так и обратного типа. Эмульсия воды в стироле, полученная в последней группе опытов, после двухмесячного стояния на воздухе не обнаружила тенденции к расслаиванию.

Выделенный и высушенный чистый привитый сополимер, после измельчения в ступке помещенный в пробирку, куда были налиты бензол и вода (1 : 1), являлся также стабилизатором эмульсии. После непродолжительного, но тщательного встряхивания была получена эмульсия бензола и воды, которая наполовину расслоилась после стояния в течение 1,5—2 мин., однако примерно половинная часть количества бензола и воды образовала довольно стойкую эмульсию прямого типа, не расслаивавшуюся в течение 6 дней.

Вследствие дифильности привитого сополимера крахмала и стирола оказалось возможным растворение в его присутствии полистирола в воде с образованием коллоидного раствора в виде белого молочноподобного продукта. Такое явление, известное под термином сопряженной растворимости, нашло здесь еще одно проявление в любопытном факте удержания в водной среде такого гидрофобного материала, как полистирол. Следует указать, однако, что это явление, как будет сказано ниже, имеет, вероятно, и другие причины помимо самой по себе дифильности привитого сополимера.

Весьма интересными оказались термомеханические свойства привитых сополимеров крахмала и стирола. Из кривых зависимости деформации от температуры, приведенных на рис. 2, видно, что все чистые привитые сополимеры независимо от их происхождения и содержания крахмала и полистирола ведут себя одинаково (кривые 1—3). Для сравнения на том же графике приведены термомеханические кривые для чистого полистирола, выделенного из смеси и полученного в результате гидролиза привитого сополимера (кривая 5), а также чистого крахмала (кривая 6).

Легко видеть, что температура размягчения привитых сополимеров, даже содержащих 60% крахмала, лежит в интервале температур 80—85° и совпадает с температурой стеклования полистирола. В то же время эти образцы не обнаруживают тенденции к течению при температурах, соответствующих течению чистого полистирола (145—160°). Больше того, именно при этих температурах наблюдается горизонтальный ход термомеханических кривых, связанный с обратимой высокоэластической деформацией, продолжающейся вплоть до температур химического разложения (~210—220°). Таким образом, привитые сополимеры крахмала и стирола не текут при повышенных температурах даже при содержании полистирола до 70%.

Полученные результаты легко объяснимы с развивающейся в последнее время точки зрения об аддитивности свойств исходных компонентов в привитом сополимере [13]. Действительно, длинные участки полистирольных ветвей с молекулярным весом, соизмеримым с молекулярным весом обычного полистирола, играют роль самостоятельных полимерных цепей, лишь одним своим концом связанных с молекулой крахмала. Поэтому температура размягчения такого привитого сополимера будет задаваться температурой размягчения чистого полистирола, т. е. будет ле-

жать в интервале 80—90°. С другой стороны, присутствие таких жестких цепочек, как крахмал, будет препятствовать необратимым перемещениям макромолекул друг относительно друга при температурах течения чистого полистирола. Поскольку сам крахмал находится в стеклообразном состоянии вплоть до температур его химического разложения, то и привитый сополимер сохраняет высокоэластическое поведение, связанное с наличием полистирольных ветвей, также вплоть до температур своего химического разложения. Чтобы осуществить течение в такой системе с каркасом из жестких крахмальных цепей, нужна высокая температура, лежащая за пределами химической стойкости продукта.

Обращают на себя внимание большие величины обратимых высокоэластических деформаций привитых сополимеров, что связано, вероятно, не только с реализацией гибкости ветвей полистирола, но и с деформацией спиралевидных молекул крахмала благодаря ослаблению межмолекулярного взаимодействия из-за наличия между ними полистирольных ветвей. Это предположение находит свое частичное подтверждение при рассмотрении кривых рис. 3, где приведены результаты термомеханических испытаний одного и того же образца привитого сополимера с различной скоростью нагревания. При меньшей скорости повышения температуры (кривая 2) наблюдается горизонтальный участок термомеханической кривой, связанный с реализацией эластического состояния, отвечающего ветвям полистирола. Эта горизонтальная площадка исчезает при более высокой скорости нагревания (кривая 1), так как в этом случае не успевает установиться равновесие между температурой и деформацией.

Любопытно отметить, что при повторном снятии термомеханической кривой для одного и того же образца (кривая 3) имеет место сдвиг высокоэластической площадки в сторону более высоких температур. Наклон кривой становится более пологим, что свидетельствует о некотором расширении набора времен релаксации в сторону больших периодов релаксации. Это явление связано, вероятно, с процессами частичного структурирования в результате многократного нагревания в процессе прессования таблетки и самого опыта.

Интересное явление было нами обнаружено при изучении термомеханических свойств привитого сополимера, выделенного из коллоидного молочноподобного раствора (рис. 2, кривая 4).

При рассмотрении кривой 4 для привитого сополимера, не отмытого от полистирола, видно, что температура размягчения этого образца лежит на 25—30° выше, чем для чистого привитого сополимера. Это явление увеличения температуры размягчения благодаря присутствию гомополистирола наблюдалось и для образцов с другим соотношением компонентов.

Как уже было сказано выше, гомополистирол находится вместе с привитым сополимером в виде коллоидного раствора, высылаясь вместе с ним и переходя обратно в коллоидный раствор при растирании получаемого порошка в ступке с водой. Вместе с тем гомополистирол не связан химически с привитым сополимером, так как сравнительно легко извлекается бензолом. При наблюдении взвеси такого порошка и коллоидного раствора в микроскопе не было обнаружено ни исходных крахмальных зерен, ни отдельно гомополистирола, а наблюдались мелкие образования, обнаруживающие двойное лучепреломление при рассмотрении их в поляризованном свете. Двойное лучепреломление при условии ликвидации исходных зерен крахмала свидетельствует, как нам представляется, о наличии в этих частицах асимметрии, а следовательно, и о напряженном состоянии цепей гомополистирола, находящихся внутри такой структуры.

Так как полистирола как такового в виде отдельных частиц в этой смеси не обнаружено, но он присутствует, что подтверждено извлечением его бензолом и идентификацией, то естественно допустить, что он находится внутри этих новых образований из привитого сополимера, будучи каким-

то образом, но не химически, связанным с ними. В связи с этим нам представляется возможным высказать следующий предположительный механизм гомополимеризации стирола. За счет наличия активных перекисных групп, которые при нагревании разлагаются с образованием макрорадикалов крахмала, возникает процесс полимеризации стирола на крахмале с образованием привитого сополимера. Вместе с тем низкомолекулярные радикалы, возникшие при распаде гидроперекисных групп, инициируют гомополимеризацию стирола, которой способствует также реакция передачи цепи через мономерный стирол. В процессе полимеризации набухшие крахмальные зерна, содержащие привитый сополимер и гомополистирол, который равным образом находится как вовне спиралевидных конфигураций молекул крахмала, так и внутри них, распадаются с образованием новых структур.

Полимеризация стирола внутри пространственно ограниченной структуры приводит к вынужденно-напряженному состоянию цепей полистирола (о чем свидетельствует факт двойного лучепреломления), а следовательно, и к обеднению конфигурационного набора. Это эквивалентно уменьшению подвижности полистирольных ветвей, и, как было показано одним из нас именно на примере полистирола [14], может привести к повышению температуры стеклования.

Следует отметить, что после извлечения гомополистирола бензолом образцы привитых сополимеров по своим термомеханическим свойствам ничем не отличались от образцов привитых сополимеров другого происхождения. Наконец, следует отметить, что результаты измерения молекулярных весов привитых ветвей полистирола показывают, как это следует из габл. 2, их соизмеримость с молекулярным весом гомополистирола, образующегося в качестве побочного продукта реакции.

Произведенный подсчет числа полистирольных ветвей, прививаемых на крахмал, дает в зависимости от молекулярного веса крахмала * значения от 2 до 40 ветвей на одну макромолекулу крахмала. Эти величины гораздо меньше числа активных перекисных групп, образовавшихся на крахмале в результате озонирования (по расчету одна макромолекула крахмала содержит от 80 до 300 перекисных групп). Это значит, что фактически в среднем только одна из 20 перекисных групп участвует в прививке стирола на крахмал; остальные активные группы разлагаются, не давая начала полимерной цепи. На такой механизме процесса полимеризации указывает также наличие довольно длительного индукционного периода (0,5—1,5 часа) при общей продолжительности полимеризации 3 часа.

Выводы

1. Разработана методика получения привитых сополимеров крахмала и стирола озонированием крахмала в водной суспензии и последующей полимеризацией на нем стирола. Получены привитые сополимеры с различным соотношением компонентов.

2. Показано, что длина привитых цепей полистирола соизмерима с длиной молекул гомополистирола, являющегося побочным продуктом реакции.

3. Показано, что привитые сополимеры крахмала и стирола в определенных условиях могут быть хорошими эмульгаторами эмульсий «вода—масло».

4. Термомеханическими исследованиями установлено, что для всех привитых сополимеров вплоть до 60%-ного содержания крахмала температура стеклования остается постоянной и совпадающей с таковой для чистого полистирола. Вместе с тем полученные продукты не подвергают-

* Молекулярный вес крахмала принят равным 100 000—300 000.

ся течению, что связано с влиянием жестких структур крахмала. Подтверждено, что и в случае комбинации крахмала и стирола привитые сополимеры обладают свойствами, аддитивно складывающимися из свойств исходных компонентов.

5. Высказано предположение о механизме гомополимеризации стирола внутри крахмальных зерен, приводящей к получению напряженных структур, имеющих повышенную температуру стеклования по сравнению с чистым привитым сополимером.

Химический факультет МГУ
им. М. В. Ломоносова
Кафедра высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию
19 VIII 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Immergut, H. Mark, *Makromolek. Chem.*, **18—19**, 322, 1956.
2. F. M. Michell, J. Ewers, *Makromolek. Chem.*, **3**, 200, 1949.
3. С. Н. Ушаков, Труды 1-й и 2-й конференций по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 1945, стр. 35.
4. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, *ЖОХ*, **21**, 1267, 1951.
5. E. J. Jones, L. B. Morgan, J. F. L. Roberts, S. M. Todd, Англ. пат. 715194; 1954; C. A., **49**, 2748, 1955.
6. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, Докл. АН СССР, **110**, 585, 1956.
7. А. А. Берлин, Тезисы докладов на IX всесоюзной конференции по высокомолекулярным соединениям, АН СССР, 1956.
8. И. Губеи, Методы органической химии, ОНТИ, ИКТП, 1935, т. 3, стр. 62.
9. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжев, Высокомолек. соедин., **1**, 149, 1959.
10. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 651.
11. F. Danusso, A. Moraglio, *J. Polymer Sci.*, **24**, 161, 1957.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, *ЖФХ*, **23**, 530, 1949.
13. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынина, Коллоидн. ж., **20**, 332, 1958.
14. Ю. С. Липатов, В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, *ЖФХ*, **32**, 131, 1958.

THE SYNTHESIS OF STARCH AND STYRENE GRAFT COPOLYMERS AND A STUDY OF THEIR PROPERTIES

V. A. Kargin, P. V. Kozlov, N. A. Plate, I. I. Konoreva

Summary

On ozonating aqueous starch suspensions, active peroxide groups are formed on the starch which have been used for initiating styrene polymerization and for the production of starch and styrene graft copolymers. The length of the grafted-on chains of polystyrene is commensurated with that of homopolystyrene, a side product of the reaction. The starch-styrene graft copolymers with different component ratios may under certain circumstances be good emulsifiers for water-oil emulsions.

It has been established thermomechanically that for all graft copolymers with up to 60% starch content the vitrification temperature remains constant and coincides with that for the pure polystyrene. At the same time these products do not give rise to flow, owing to the rigid structure of the starch. On these specimens the principle has again been confirmed that the properties of graft copolymers are additive with respect to the properties of the initial components.

An interpretation has been suggested of the mechanism of the homopolymerization of styrene inside the starch granules, leading to the formation of strained structures with higher vitrification temperatures than the pure graft copolymers.