

О НЕКОТОРЫХ СПОСОБАХ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ
СОПОЛИМЕРОВ

Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин

Если обратиться к современным способам синтеза привитых и блоксополимеров, то наиболее перспективными и удобными представляются радиационно-химический и механохимический методы, а также метод озонирования. По первым двум методам существует достаточно большая библиография, включающая ряд обзорных статей (например, [1, 2]). Метод озонирования, разработанный гораздо менее подробно, за последнее время был использован для синтеза привитых сополимеров из компонентов, резко различающихся по своим свойствам — гидрофильных и гидрофобных [3, 4], кристаллических и аморфных [5]. В частности, он был применен для синтеза сополимеров на основе полистирола и акриловой кислоты [4]. Представляло интерес попытаться получить этим же методом привитый сополимер иного типа из тех же компонентов — с основными цепями из полиакриловой кислоты, на которых привит стирол, а также привитый сополимер с основной цепью из другого водорастворимого полимера — поливинилового спирта, на котором также привит стирол. Одновременно задача настоящей работы состояла в получении этих же привитых сополимеров механохимическим способом и в сравнении свойств таких продуктов, полученных различными методами.

Имеющиеся в литературе данные по озонированию высокомолекулярных соединений [3—8] показывают, что этот метод достаточно прост и удобен для создания на отдельных участках цепи перекисных и гидроперекисных групп, являющихся активными центрами полимеризации прививаемого мономера. Однако, как нами будет показано, не все полимерные соединения поддаются озонированию с образованием перекисных и гидроперекисных групп, а возможно и второе направление действия озона, которое сводится либо к разрыву C — C связи в главной цепи, либо к образованию с полимером нестойких соединений промежуточного типа

Экспериментальная часть

1. Объекты исследования. Полиакриловую кислоту (ПАК) получали полимеризацией перегнанной акриловой кислоты в ампулах в атмосфере аргона под действием ультрафиолетового облучения (лампа ПРК-2). Во избежание образования спичного ω -полимера ампулы с кислотой во время облучения непрерывно врашали. Полимеризацию заканчивали через 20—22 часа, после чего образовавшийся прозрачный стекловидный полимер отмывали водой и эфиром от незаполимеризованной акриловой кислоты и сушили в течение недели при температуре 80°. Остатки влаги удаляли откачиванием в высоком вакууме (10^{-4} — 10^{-5} мм). Молекулярный вес кислоты, определенный вискозиметрически, составлял 600 000—800 000.

Поливиниловый спирт (ПВС). Использовали продажный ПВС, молекулярный вес которого, определенный вискозиметрически, составлял около 100 000.

Стирол тщательно очищали от ингибиторов многократной промывкой и перегоняли в вакууме.

2. Озонирование. Перекисные и гидроперекисные группы¹ на ПАК и ПВС получали озонированием этих полимеров в соответствующих условиях.

Как известно [9], действие озона на высшие жирные кислоты приводит к образованию гидроперекисей типа $R(CH_2)_nCOOH$. Поэтому можно было ожидать, что и в случае полимерной кислоты возможно образование гидроперекисных групп.

Озонирование ПАК, взятой в виде водного раствора и в набухшем состоянии, а также определение числа перекисных групп проводили согласно описанной методике [3]. Содержание озона в токе кислорода составляло 4%, скорость пропускания поддерживали равной 5 л/час.

Было замечено, что в том случае, когда озонирование ПАК происходило не в растворе, а в набухшем состоянии, после 1,5—2-часового пропускания озона система становилась однофазной за счет растворения всей ПАК.

Результаты определения числа перекисных групп приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты озонирования ПАК

№ опыта	Агрегатное состояние поликислоты	Скорость пропускания озона, л/час	Продолжительность озонирования, часы	Число перекисных групп на 1 мономерное звено
1	Набухшая	3	2,5	0,006
2	То же	4	1,5	0,009
3	"	4	3,5	0,010
4	"	4	5,5	0,016
5	"	5	2	0,008
6	"	5	4	0,011
7	"	7	3	0,018
8	Раствор	7	1	0,029
9	То же	7	2	0,053

Как видно из этих данных, число перекисных групп в расчете на одно мономерное звено полимера существенно зависит как от скорости, так и от времени пропускания озона. Но даже при длительном озонировании (опыт 4) эта величина значительно меньше, чем в случае крахмала [3] и полистирола [4] при тех же условиях озонирования.

Во всех перечисленных опытах проводили прививку стирола на озонированную ПАК. Полимеризацию стирола осуществляли согласно описанной методике [3]. Однако, несмотря на, казалось бы, высокое содержание перекисных групп (опыты 8, 9), во всех случаях при различных соотношениях исходных компонентов образовывались лишь следы привитого сополимера и некоторое количество гомополимера стирола. Из полученных данных было сделано предположение, что образующиеся при озонировании перекисные группы или обладают малой стойкостью при комнатной температуре, или при этом образуются какие-то нестабильные промежуточные соединения озона с карбоксильными группами ПАК. Действительно, при 30-часовом хранении образцов озонированной ПАК количество перекисных групп уменьшалось более чем в 2 раза. Опыты по озонированию ПАК на холду ($1-1,5^\circ$) не привели к увеличению числа перекисных групп и к успешной прививке стирола на этот полимер.

¹ В дальнейшем изложении для краткости термин «перекисные» и «гидроперекисные группы» заменен термином «перекисные группы».

Потенциометрическое титрование растворов ПАК до и после озонирования указало на уменьшение числа карбоксильных групп в зависимости от времени озонирования (рис. 1). При озонировании, например, в течение двух часов количество карбоксильных групп уменьшилось приблизительно в 1,3 раза.

Несоответствие между количеством образовавшихся перекисных групп и незначительным уменьшением числа карбоксильных групп после озонирования может быть объяснено действием озона не только на карбоксилы ПАК, но и на третичные атомы углерода главной цепи. Это приводит либо к разрыву основной полимерной цепочки, либо к окислению этих углеродных атомов. То что такие процессы вполне вероятны, подтверждается резким падением вязкости ПАК (в 3—4 раза) даже при озонировании ее на холода в течение двух часов. Одновременно происходит и растворение набухшей поликислоты по мере увеличения времени озонирования.

Попытка обработать для той же цели озоном поливиниловый спирт также не привела к успешным результатам, но по другой причине. В литературе имеется указание на то, что этот полимер достаточно устойчив к действию озона (10). Эти данные были подтверждены поставленными нами опытами. После двухчасового озонирования раствора ПВС образуется лишь одна перекисная группа на 1000 мономерных звеньев. Следовательно, несмотря на очевидные преимущества метода озонирования, использовать его для получения перекисных групп на ПАК и ПВС ока-

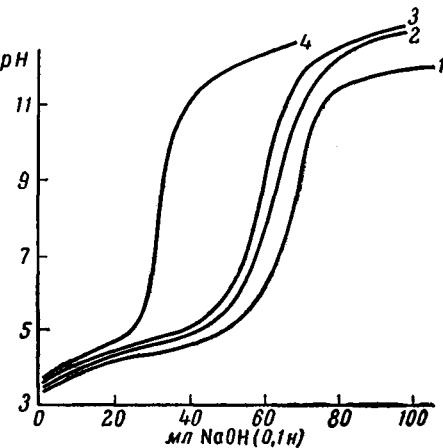


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПАК до и после озонирования

1 — до озонирования, 2 — после 1 час., 3 — после 2 час., 4 — после 4, 5 час. озонирования

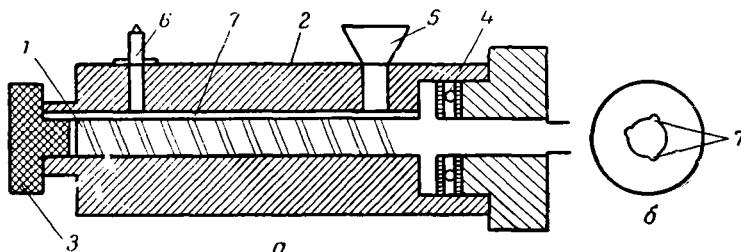


Рис. 2. Схема спирального шнекового мастикатора: а — продольный разрез, б — поперечный разрез

1 — спиральный шнек, 2 — корпус, 3 — передняя гайка, 4 — опорный подшипник, 5 — загрузочное отверстие, 6 — штуцер, 7 — внутренние канавки

залось практически невозможным из-за слишком большой (ПВС) и слишком малой (ПАК) стойкости этих соединений по отношению к озону.

3. Механический способ получения привитых¹ сополимеров. Для осуществления этого способа в нашей лаборатории был сконструирован специальный прибор, изображенный на рис. 2².

¹ Термин «привитые сополимеры» применен здесь по отношению ко всем полученным продуктам мастикации, которые включают в себя, естественно, и какую-то часть блок-сополимеров.

² В конструировании прибора принимал участие А. П. Истомин.

Принцип работы состоит в следующем: набухший в мономере полимер в виде порошка или мелких кусочков (или смесь двух полимеров) загружается через отверстие 5, а через штуцер 6 под давлением, превышающим атмосферное, непрерывно подается ток инертного газа (азот, аргон). Полимер, попавший на шнек, постепенно передвигается по направлению к передней гайке и непрерывно перетирается между стенкой корпуса мастикатора и самим шнеком (зазор между ними составляет десятые доли миллиметра). Реакционная смесь, концентрирующаяся у передней гайки, под давлением вращающегося шнека выдавливается во внутренние канавки 7 и передвигается к концу шнека, откуда опять подается вперед.

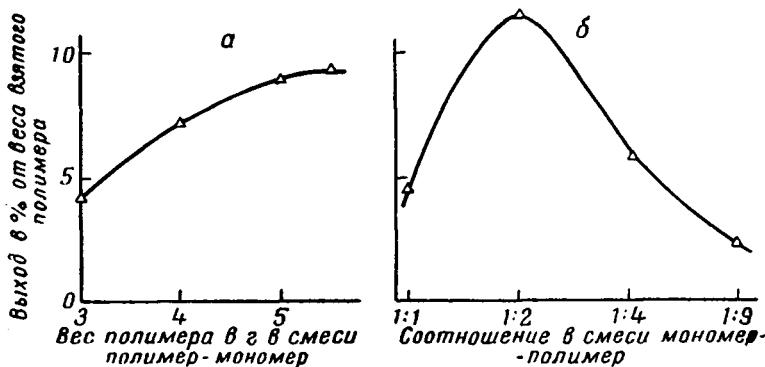


Рис. 3. Зависимость выхода^{*} привитого сополимера ПВС — ПС:
а — от веса загружаемого полимера; б — от соотношения исходных компонентов

Выгрузка производится через переднюю стенку после снятия гайки 3. Шнек вращается от редуктора со скоростью 60 сб./мин.

Для поддержания постоянной температуры корпус прибора охлаждается сухим льдом.

Мастикации подвергали ПАК и ПВС, набухшие в стироле, при соотношении компонентов 1 : 1; 2 : 1; 4 : 1; 9 : 1. Кроме того, использовали смеси двух полимеров: ПАК с полистиролом (ПС) и ПВС с ПС в соотношениях 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4. Во всех опытах загрузка была постоянной и составляла 5 г твердого полимера; количество вводимого мономера варьировали. Выход привитых сополимеров обычно не превышал 10%, что можно объяснить тем, что реакция прививки происходила в объеме, ограниченном передней гайкой и началом шнека, где имеет место наиболее сильное перетирание смеси. Это было доказано анализом проб, взятых из разных частей прибора после мастикации. Основное количество образовавшегося привитого сополимера было обнаружено именно в указанном объеме.

Для определения наибольшего выхода привитого сополимера были проведены опыты с разной степенью загрузки вводимых полимеров (рис. 3, а). Как видно из этого рисунка, выход привитого сополимера существенно зависит от степени загрузки, т. е. от степени жесткости смеси, необходимой для увеличения сдвиговых усилий [11]. Это подтверждается и изменением выхода привитого сополимера в зависимости от взятых соотношений полимер — мономер (при одинаковой загрузке) (рис. 3, б). Уменьшение выхода при соотношениях 4 : 1 и 9 : 1, несмотря на большую жесткость системы, объясняется уменьшением общей концентрации мономера в перетираемом объеме.

При мастикации смеси двух полимеров, взятых в указанных выше соотношениях, не было обнаружено даже следов привитого сополимера. По всей вероятности, эти смеси, как и некоторые другие [12], просто не

свомещаются. С другой стороны, малая подвижность макрорадикалов не дает им возможности диффундировать в смеси, и поэтому, несмотря на жесткую систему, полимеризация не происходит, в отличие от смеси полимер — мономер, где макрорадикалы находятся в более подвижной мономерной среде.

4. Выделение привитых сополимеров и изучение их растворимости. Полученную в результате мастикации смесь отмывали бензолом от непрореагировавшего полистирола, а затем водой от ПВС или ПАК. Из бензольного раствора метанолом высаживали полистирол и вискозиметрически определяли его молекулярный вес, который составлял обычно 50—60 тысяч.

Трудность выделения привитых сополимеров ПАК и стирола при соотношениях компонентов 4 : 1, 9 : 1 не позволила получить эти сополимеры в чистом виде.

В полученных образцах привитых сополимеров определяли процентное соотношение компонентов. Данные микроанализа приведены в табл. 2. Видно, что во всех указанных опытах исходные соотношения компонентов изменяются.

Изучение растворимости привитых сополимеров ПАК и ПВС со стиролом показало, что эти сополимеры нерастворимы в обычных растворителях для гомополимеров, но растворяются в растворителях промежуточного типа (например, в бензиловом спирте, *m*-крезоле). Молекулы этих растворителей наряду с бензольным ядром содержат и полярные гидроксильные группы. Для растворения привитого сополимера необходимо наличие сродства растворителя по отношению к обоим компонентам, а в чистом полярном или неполярном растворителе в случае комбинации гидрофильных и гидрофобных полимерных составляющих такого сродства к целой полимерной молекуле нет и привитый сополимер сможет в таких растворителях только набухать, не образуя истинного раствора. Исследованная нами система в этом отношении ведет себя аналогично привитому сополимеру полистирола и акриловой кислоты [4].

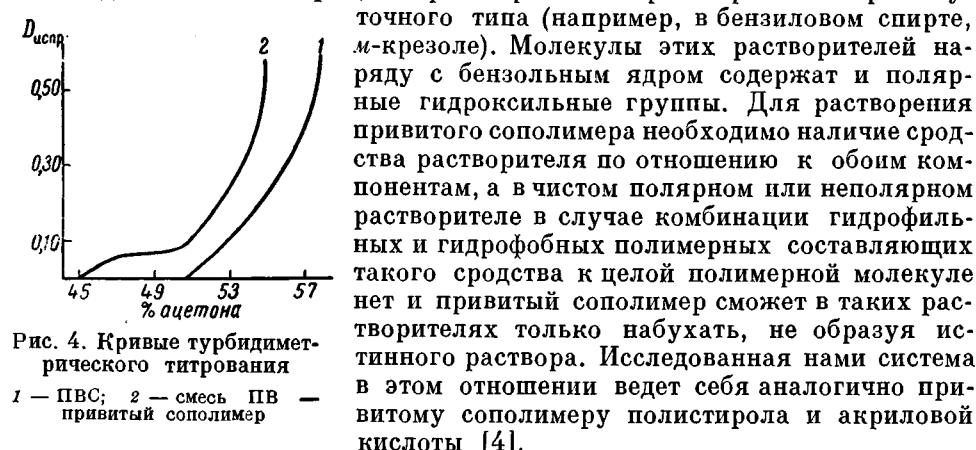


Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования

1 — ПВС; 2 — смесь ПВС — привитый сополимер

Для получения водорастворимого привитого сополимера был поставлен опыт по мастикации ПВС со стиролом, взятых в отношении 18 : 1. После отделения гомополистирола весь остаток (привитый сополимер и ПВС) оказывался растворимым в воде с образованием слегка опалесцирующего раствора. Присутствие в этом растворе привитого сополимера было подтверждено методом турбидиметрического титрования [13]. Кривые титрования изображены на рис. 4.

Как видно из рисунка, эти кривые сильно отличаются друг от друга. Из рассмотрения кривой 1, отвечающей чистому ПВС, следует, что выпадение полимера из раствора начинается только при 51%-ном содержании ацетона. Кривая 2, отвечающая смеси привитого сополимера с ПВС, показывает, что при 45%-ной концентрации ацетона из раствора начинает выделяться привитый сополимер, но так как его содержание в смеси очень мало, то на кривой быстро появляется горизонтальная площадка, после чего начинается новый подъем, связанный с осаждением ПВС.

Таблица 2
Состав привитых сополимеров

Привитые сополимеры	Соотношение в смеси, %	
	в исходной	в конечной
ПАК — ПС	67 : 33	73 : 27
ПВС — ПС	50 : 50	56 : 44
	67 : 33	52 : 48
	80 : 20	54 : 46
	90 : 10	72 : 28

Выводы

Получить привитые сополимеры на основе полиакриловой кислоты (ПАК) и поливинилового спирта (ПВС) методом озонирования этих полимеров с последующей полимеризацией на них другого мономера оказалось в наших условиях невозможным из-за слишком низкой для ПАК и слишком высокой для ПВС стойкости этих полимеров к действию озона.

Сконструирован прибор для механохимического метода получения привитых сополимеров и получены привитые сополимеры ПАК и ПВС со стиролом с различным соотношением компонентов. Показано, что растворимость такого рода систем является промежуточной по сравнению с растворимостью отдельных полимерных составляющих.

Московский государственный
университет
Химический факультет

Поступила в редакцию
15 X 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Сариро, Ind. Plast. Mod., 9, 34, 1957.
2. А. А. Берлин, Успехи химии, 27, 94, 1958; Н. К. Барамбайм, Успехи химии, 28, 877, 1959.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
4. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959.
5. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., 1, 1547, 1959.
6. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН ССР, 122, 609, 1958.
7. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
8. N. Nikolov, L. A. McLeod, Rubber Age, 83, 987, 1958.
9. И. Губен, Методы органической химии, т. 3, вып. 3, Госхимиздат, 1935.
10. И. Джонс, Сб. «Высокомолекулярные соединения», № 4, стр. 71, Госхимиздат, 1945.
11. D. J. Angier, E. D. Farlie, W. F. Watson, IRI Trans., 34, 8, 1958.
12. В. Н. Кулезнев, Диссертация. М., 1959.
13. H. W. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci., 16, 505, 1955.

ON SOME METHODS OF SYNTHESIS OF GRAFT POLYMERS

N. A. Platé, V. P. Shibaev, V. A. Kargin

S u m m a r y

The treatment of polyacrylic acid and polyvinyl alcohol with ozone with the object of forming on them active peroxide groups and of the subsequent polymerization of styrene did not lead to successful synthesis of graft polymers, because the polyacrylic acid was too unstable and the polyvinyl alcohol too stable towards the action of ozone.

Polyacrylic acid-styrene and polyvinyl alcohol-styrene copolymers have been obtained mechano-chemically with the aid of a newly devised laboratory screw masticator. The solubility of such systems with varying proportion of components is intermediate between the solubilities of the polymer components.