

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА  
И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

***Н. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ***

В последнее время большое внимание уделяется вопросам получения привитых сополимеров как на основе природных, так и синтетических полимеров. В том и другом случаях наибольший интерес с точки зрения возникающих свойств продукта представляют привитые сополимеры дифильного типа, как, например, привитый сополимер на основе крахмала и стирола [1]. По-видимому, к такого же рода продуктам будут относиться привитые сополимеры из полистирола и акриловой кислоты, вопросам получения и исследованию свойств которых и посвящена настоящая работа.

**Получение привитых сополимеров из полистирола и акриловой кислоты.** Известно, что образование активных перекисных групп на полистироле путем окисления его кислородом либо совсем не удается [2], либо они получаются в весьма незначительном количестве [2, 3]. Поэтому вначале получают алкилированный полистирол, который окисляют и затем уже используют в реакциях прививки [4].

Получение привитого сополимера на основе полистирола таким путем складывается, по крайней мере, из трех отдельных стадий, каждая из которых сопряжена с неоднократным растворением и высаживанием подготавливаемого для прививки полимера.

Оказалось, что число стадий этого процесса можно сократить, если для создания перекисных групп на полистироле использовать не кислород, а озон — метод, уже примененный для накопления перекисных групп на целлюлозе [5], крахмале [1], поламидах [6].

**Получение перекиси полистирола.** Получение активных перекисных групп на полистироле осуществляли путем озонирования водной суспензии полистирола (мол. вес 200 000) по методике, описанной ранее [1].

Количество перекисных групп рассчитывали из данных элементарного анализа. Расчет показал, что после пяти часов озонирования образуется в среднем одна перекисная группа на десять мономерных звеньев полистирола.

Согласно данным [7], при озонировании полистирола может иметь место образование поперечных связей, а также его деструкция [8]. Чтобы удостовериться в отсутствии сшивания молекулярных цепей полистирола, мы провели тщательное исследование растворимости полученного продукта. Окисленный полистирол набухает в бензоле, образуя мутную белую суспензию, и растворяется в циклогексаноне при 140° с образованием прозрачного раствора, который застуждневает при охлаждении. В ацетофеноне окисленный полистирол растворяется при 70°, причем растворы его остаются прозрачными при охлаждении и длительном хранении. Растворимость окисленного полистирола в циклогексаноне и ацетофеноне свидетельствует об отсутствии поперечных связей в озонированном полистироле.

Определение относительной вязкости исходного и озонированного полистирола в ацетофеноне показало, что озонирование полистирола в водной суспензии не сопровождается деструкцией полимера.

Полученный озонированный полистирол использовали для прививки на нем акриловой кислоты.

**Прививка на полистироле акриловой кислоты.** Прививку проводили в окислительно-восстановительной системе на границе раздела двух фаз: бензол—вода. Перекись полистирола (10 г), отделенную от воды после озонирования и высушеннную, смешивали с бензолом (250 мл). В отдельных порциях воды готовили растворы  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,85 г в 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (5 г в 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ), олеата натрия (0,1 мл 23%-ного в 80 мл  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Водные растворы смешивали и добавляли акриловую кислоту, а затем при интенсивном перемешивании эту водную часть добавляли к бензольному раствору. Получалась однородная белая эмульсия. Полимеризацию вели в токе азота при температуре 70° в течение 3—3,5 час. Через 3—3,5 часа продукт прививки получался либо в виде густой белой массы, не растворявшейся ни в бензоле, ни в воде (при значительном количестве акриловой кислоты), либо в виде массы, набухшей в бензоле (при больших количествах перекиси полистирола).

Были проведены опыты со следующими соотношениями (в вес. %) перекиси полистирола и акриловой кислоты: 30 : 70; 50 : 50; 70 : 30; 85 : 15.

**Выделение привитых сополимеров.** Продукты отделяли от реакционной смеси, высушивали на воздухе и обрабатывали бензолом в течение 12—16 час. для удаления полистирола, который мог образоваться в результате распада перекиси полистирола.

Для удаления гомополимера акриловой кислоты продукты кипятили в воде в течение 48 час.

Продукты, оставшиеся после обработки бензолом и водой, высушивали на воздухе, в сушильном шкафу при 70—80° и затем в высоком вакууме.

По данным элементарного анализа рассчитаны весовые количества привитой акриловой кислоты. Данные о соотношениях исходных продуктов — перекиси полистирола (С) и акриловой кислоты (АК), использованных для реакции прививки, а также данные о соотношениях полистирола (ПС) и полиакриловой кислоты (ПАК) в полученных привитых сополимерах приведены в табл. 1.

Растворимость привитых сополимеров характеризуется результатами, которые обобщены в табл. 2.

Для растворителей — ацетофенона, бензилового спирта, этилбензоата и нитробензола — была проведена количественная оценка растворимости привитых сополимеров при их кипячении в указанных растворителях в течение 24—48 час. (табл. 3).

Следует отметить, что растворы в ацетофеноне, этилбензоате и нитробензоле при кипячении темнеют. Растворы в бензиловом спирте имеют слегка желтоватый оттенок.

Растворимость в ацетофеноне была определена также для переосажденного образца № 2. Навеску привитого сополимера растворяли в ацетофеноне при кипячении. После охлаждения раствора до комнатной температуры полимер высаживали добавлением метанола. Раствори-

Таблица 1  
Весовые соотношения исходных продуктов и полученных сополимеров

№ сополимеров	Исходные продукты		Состав сополимеров	
	С	АК	ПС	ПАК
1	30	70	88	12
2	50	50	78	22
3	70	30	90	10
4	85	15	95	5

Таблица 2

## Растворимость привитых сополимеров

Растворитель	Температура обработки, °C	Привитые сополимеры			
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Вода	100	Не растворяются			
Бензол	80	Набухают			
Кумол	152	Не растворяются			
Метиловый спирт	64	То же			
Бензиловый спирт	205	Растворяются			
Фенол	181	Набухают			
Крезол	202	То же			
Глицерин	290	Не растворяются			
Диоксан	100	Набухают			
Анизол	155	То же			
Фенетол	172	»			
Ацетон	56	Не растворяются			
Метилэтилкетон	79,5	Набухают			
Циклогексанон	130	То же			
Ацетофенон	202	Растворяются			
Муравьиная кислота	100	Не растворяются			
Бензойная кислота	250	Набухают			
Этилацетат	77	Не растворяются			
Этилбензоат	172	Сильно набухает   Растворяется   Растворяется   Растворяется			
Бромбензол	156	Набухают			
Хлорацетихлорид	77	То же			
Дихлорэтан	57	»			
Четыреххлористый углерод	76	»			
Хлороформ	61	»			
Нитробензол	210	Набухает   Растворяется   Растворяется   Растворяется			
Пиридин	115	Набухают			
Диметилформамид	150	То же			
Фурфуриловый спирт	170	»			
Хлоранилин	208	Набухает   Растворяется   Растворяется   Растворяется			
KOH, конц. р-ры	Нагрев	Набухают			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , конц. р-ры	200	Частично растворяются			
Метиленхлорид	40	Не растворяются			
Хинолин	237	Набухают			

Таблица 3

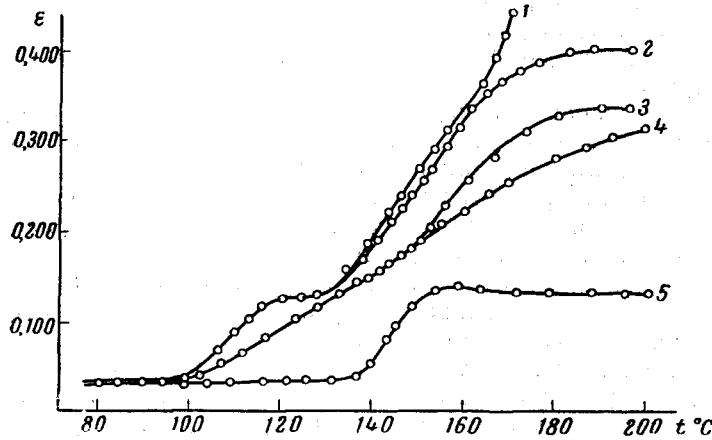
## Количественная оценка растворимости привитых сополимеров

Растворитель	Предел растворимости, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Ацетофенон	0,1	0,5	0,5	0,5
Бензиловый спирт	2%-ный раствор опалесцирует	2,0	2,9	2,5
Этилбензоат	Набухает	1,0	1,0	1,0
Нитробензол	То же	Набухает	Набухает	1,0

мость переосажденного образца в ацетофеноне увеличилась, но очень незначительно — всего до 0,6%.

Все исследованные растворы, исключая растворы в ацетофеноне, при охлаждении и стоянии остаются гомогенными и прозрачными. В растворах в ацетофеноне при длительном стоянии (несколько суток) появляется осадок.

Термомеханические свойства привитых сополимеров изучали на динамометрических весах [12]. Термомеханические



Зависимость деформации от температуры

1 — полистирол; 2 — привитый сополимер ПАК: ПС 10 : 90; 3 — привитый сополимер ПАК: ПС 5 : 95; 4 — привитый сополимер ПАК: ПС 12 : 88;  
5 — полиакриловая кианота

кривые зависимости деформации от температуры для привитых сополимеров, а также гомополимеров — полистирола и полиакриловой — кислоты, приведены на рисунке.

### Обсуждение результатов

Прежде всего следует отметить различную внешнюю характеристику образующихся в результате прививки систем, состоящих из растворителей, исходных компонентов и полученного привитого сополимера.

При значительном количестве озонированного полистирола в привитом сополимере (85 : 15; 70 : 30) вся система представляла собой достаточно устойчивую эмульсию. Частичное расслоение этой эмульсии наступало через 12—14 час. ее выдерживания при комнатной температуре. Эта устойчивость, подобная устойчивости эмульсии из привитого сополимера, полученного на основе крахмала и стирола [1], характеризует такие вещества, как стабилизаторы системы вода — масло.

При равном или существенно уменьшенном количестве полистирола в привитом сополимере (50 : 50; 30 : 70) система расслаивается на три фазы: бензол, привитый сополимер, вода.

Весьма интересной оказалась растворимость привитых сополимеров. Как и следовало ожидать, прививка вызвала резкое ухудшение растворимости привитых сополимеров по сравнению с исходными компонентами [9]. Из табл. 2 видно, что привитые сополимеры в большинстве исследованных растворителей лишь набухают, но не растворяются даже при температурах кипения растворителей.

Ограничение растворение (табл. 3) имеет место лишь в трех растворителях для всех полученных привитых сополимеров: ацетофеноне, бензиловом спирте и этилбензоате. В нитробензоле растворяется привитый сополимер с наименьшим содержанием полиакриловой кислоты.

Неограниченной растворимости не наблюдалось ни в одном из использованных растворителей.

Особо следует остановиться на установленном нами факте отсутствия растворимости привитых сополимеров в воде и бензole — растворителях соответственно полиакриловой кислоты и полистирола. По поводу растворимости подобных систем существуют противоречивые мнения. Марком было высказано предположение об аддитивности растворимости привитых сополимеров [10]. Это предположение было подтверждено для системы полиэтиленоксид — стирол.

Килб и Бьюк [9] утверждают, что растворимость привитых сополимеров должна быть промежуточной между растворимостью составляющих их гомополимеров.

Мага [11] на основании изучения ряда привитых сополимеров приходит к выводу, что в случае комбинации «несовместимых» полимеров, т. е. полимеров, отличающихся в своих коэффициентах растворимости больше чем на 2,28, возможно получение привитого сополимера, не характеризующегося не только аддитивностью в растворимости, но и вообще нерастворимого ни в одном растворителе.

Исследованная нами система, по-видимому, близка к этому крайнему случаю. Отсутствие аддитивности в растворимости привитых сополимеров типа полистирол — полиакриловая кислота или крахмал — полистирол [1] может быть объяснено, как нам представляется, взаимно-экранющим действием составляющих компонентов. Как известно, термодинамическая растворимость определяется двумя эффектами: энергетическим и энтропийным. Для полистирола оба эти эффекта в привитом сополимере будут уменьшены из-за присутствия полиакриловой кислоты, которая экранирует полистирол при проникновении в полимер жидкостей, являющихся растворителями для полистирола. И, наоборот, роль экранирующего «инородного тела» будет выполнять полистирол в случае растворения привитого сополимера в жидкостях — растворителях полиакриловой кислоты. Энтропийный эффект будет уменьшен также ввиду изменения жесткости молекул. Высказанные предположения будут подвергнуты экспериментальной проверке в нашей дальнейшей работе.

Что касается термомеханических свойств привитых сополимеров, то, как следует из рисунка, независимо от соотношения полистирола и полиакриловой кислоты все исследованные образцы (кривые 2—4) имеют практически одну и ту же температуру стеклования  $T_c$ , совпадающую с температурой стеклования чистого полистирола (кривая 1). В то же время образцы привитых сополимеров из полистирола и полиакриловой кислоты не переходят в вязко-текущее состояние, что объясняется наличием в сополимере жестких ветвей из полиакриловой кислоты, обладающих сильным межмолекулярным взаимодействием.

Повышение жесткости системы по сравнению с самим полистиролом оказывает влияние на изменение наклона термомеханической кривой в области  $T_{st}$ , который в случае привитых сополимеров становится более пологим. Повышение деформации полиакриловой кислоты (кривая 8) при  $140^\circ$  объясняется небольшим содержанием воды в образце.

Таким образом, как и в случае крахмал — полистирол [1], температура стеклования привитых сополимеров из полистирола и полиакриловой кислоты целиком задается температурой стеклования полистирола, а отсутствие течения связано с влиянием боковых цепей из полиакриловой кислоты.

#### Выходы

1. Показана возможность применения процесса озонирования полистирола для получения привитых сополимеров из полистирола и полиакриловой кислоты. Получены привитые сополимеры с различным соотношением исходных компонентов.

2. Показано, что растворимость таких привитых сополимеров, резко уменьшаясь, становится ограниченной и не является аддитивной по отношению к растворимости исходных полимерных компонентов.

Высказано предположение, что это объясняется взаимным экранирующим влиянием прививаемых компонентов.

3. Температура стеклования привитых сополимеров из полистирола и полиакриловой кислоты определяется температурой стеклования исходного полистирола, а отсутствие течения связано с наличием ветвей из полиакриловой кислоты. Это подтверждает аддитивность термомеханических свойств такого рода систем по отношению к подобным свойствам исходных полимерных компонентов.

Московский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
17 VI 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, П. В. К озлов, Н. А. П лат э, И. И. Ко нор е в а, Высоко-молек. соед., 1, 114, 1959.
2. W. Hahn, H. Lechternöhmer, Makromolek. Chem., 16, 50, 1955.
3. J. A. Manson, L. H. Cragg, Angew. Chemie, 67, 332, 1955.
4. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
5. В. А. Ка ргин, Х. У. Усманов, Б. И. А ходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
6. В. В. Ко ршак, К. К. М озгова, М. А. Ш колина, Докл. АН ССР, 122, 609, 1958.
7. В. В. Ко ршак, С. Р. Ра фик ов, Синтез и исследование высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1949.
8. H. Staudinger, Ber., 58, 1088, 1925.
9. R. W. K illb, A. M. B ueche, J. Polymer Sci., 28, 285, 1958.
10. H. Mark, Angew. Chemie, 67, 53, 1955.
11. M. Magat, J. Danon, M. Jobard, M. Lautout, M. Michel, C. Wippler, J. Polymer Sci., 34, 517, 1959.
12. В. А. Ка ргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.

#### SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF POLYSTYRENE-ACRYLIC ACID GRAFT COPOLYMERS

*P. V. Kozlov, M. M. Iovleva, N. A. Plate*

#### S u m m a r y

Graft copolymers of polystyrene and acrylic acid with varying component ratios have been obtained by ozonizing polystyrene suspensions.

A study of the copolymer solubility showed it to diminish and become limited as a result of the grafting.

Investigation of the thermomechanical properties has confirmed the additivity for graft copolymers found earlier in the case of other systems.