

**О ПОЛУЧЕНИИ НЕКОТОРЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ**

***П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова,  
А. Зезин***

Из химических способов инициирования процесса прививки в последнее время широкое применение находит способ озонирования. Он заключается в обработке озоном полимера, в результате которой в полимере возникают перекисные группы. Последующая термическая или химическая активация этих групп приводит к образованию центров, инициирующих прививку мономера. Метод озонирования достаточно прост и оказался применимым для получения широкого круга привитых сополимеров [1—4], причем некоторые из таких продуктов получают уже в промышленных масштабах [5]. В одной из ранее опубликованных нами работ [6] озонирование было применено для инициирования прививки акриловой кислоты на макромолекулах полистирола. Ввиду того, что эффективность прививки зависит от природы прививаемого мономера [4], представляло интерес выяснить возможность прививки некоторых мономеров на цепях озонированного полистирола, в частности винилацетата, на молекулах полиэтилентерефталата — акриловой кислоты и на молекулах поливинилбутилена — стирола.

При выборе указанных систем мы исходили из ряда соображений. Привитые сополимеры из полистирола и винилацетата, из поливинилбутилена и стирола представляют собой продукты, исходные компоненты которых близки по растворимости, поскольку они имеют общие растворители, поэтому исследование растворимости таких привитых сополимеров представляет несомненный интерес, в особенности в сравнении с дифильными привитыми сополимерами [7].

Привитый сополимер из полиэтилентерефталата и акриловой кислоты был выбран как сополимер, получение которого позволило бы улучшить гидрофильтрность пленок из полиэтилентерефталата, что представляет определенный интерес в технологии производства кинофотопленок, изготавливаемых на основе полиэтилентерефталата.

**Привитый сополимер из полистирола и поливинилацетата.** В качестве исходного гомополимера был использован полистирол с мол. весом 200 000. Получение активных центров на цепях полистирола осуществляли путем озонирования, как описано ранее [6]. Озонированный полистирол использовали для реакции прививки свежеперегнанного винилацетата. Прививка инициировалась двумя способами: в окислительно-восстановительной системе на границе раздела двух фаз (бензол — вода) и в условиях термической обработки.

Методика прививки в окислительно-восстановительной системе описана нами ранее [6]. Полученную после прививки полимерную массу обрабатывали бензолом и выделяли фракцию, не растворимую в бензоле. Эту фракцию промывали длительное время водой в электродиализаторе (2—3-е суток) для удаления остатков неорганических солей, которые были введены как компоненты окислительно-восстановительной системы.

После очистки и высушивания получали продукт в виде рыхлой массы желтоватого цвета. По данным элементарного анализа содержание привитого винилацетата составляло 6—7 вес. % (при соотношении исходных продуктов 1 : 1). Для термического инициирования прививки использовали водную суспензию полистирола. Ее постепенно нагревали в токе азота до 98°, также постепенно вводили небольшими порциями винилацетат. Через 2—3 часа нагрев прекращали и продукт получали в виде рыхлой желтоватой массы. Эту массу обрабатывали метиловым спиртом с целью выделения гомополимера, образовавшегося из винилацетата. Однако из метилового спирта удалось выделить лишь следы поливинил-акетата. По-видимому, радикалы инициирующие гомополимеризацию мало

## Характеристика привитых сополимеров из полистирола и винилацетата

Образцы	Соотношение полистирол : ви- нилацетат	Привитый поли- внилацетат, %
1	1 : 1,5	11,82
2	1 : 5	11,44
3	1 : 10	18,35
4	1 : 30	20,76

ку проводили при  $45^{\circ}$  в сушильном шкафу в течение 6—7 суток.

Были проведены опыты при различном соотношении полистирола и винилацетата. Результаты этих опытов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что значительные изменения в соотношении исходных продуктов приводят к сравнительно малому изменению количества привитого поливинилацетата. Сравнение результатов прививки в условиях термического инициирования с данными для окислительно-восстановительной системы показывает, что процент прививки в первом случае больше, но и он сравнительно мал, и, в общем, оба метода дают одну картину: эффективность прививки винилацетата на цепях полистирола невелика. Этот факт находится в согласии с имеющимися литературными данными: на низкий процент прививки винилацетата к полистиролу указывает Хейс [9]; другие авторы [10] отмечают отсутствие прививки вообще для системы полистирол — винилацетат. Можно предполагать, что это обусловлено малой активностью винилацетата, который не прививается или плохо прививается не только на цепях полистирола, но и на молекулах других полимеров, например натурального каучука [11], полиэтилентерфталата [4].

Характеристика полученных привитых сополимеров по числу и длине разветвлений весьма затруднительна, так как отщепление и выделение боковых цепей, состоящих из поливинилацетата, не представляется возможным. Поэтому можно лишь очень приближенно охарактеризовать указанные привитые сополимеры, исходя из следующих соображений: для привитого сополимера из полистирола и акриловой кислоты получается шесть центров прививки на макромолекулу полистирола; можно предполагать, что число центров прививки в случае с винилацетатом будет такого же порядка. Тогда, используя данные элементарного анализа по весовому проценту прививки, при известном числе центров прививки и известном молекулярном весе исходного полистирола, можно рассчитать молекулярный вес боковых ветвей поливинилацетата. Для 11–20% прививки он получается равным 8000–12 000.

Для привитых сополимеров была качественно изучена их растворимость. Были испытаны для этого растворители различных классов соединений: углеводороды, спирты, кетоны, галоидопроизводные и др. Перечень растворителей был тот же, что в [6]. Оказалось, что полученные привитые сополимеры хорошо набухают в таких растворителях, как бен-

активны по сравнению с полистирольными радикалами. Такое предположение было высказано, в частности, Сметсом для системы полистирол — полиметилметакрилат[8]. После обработки метиловым спиртом полимер промывали бензолом и затем еще раз метиловым спиртом, для удаления остатков бензола, которые при сушке вызывают пожелтение и спекание привитого сополимера. Сущ-

шкафу в течение 6—7 суток. В различном соотношении полистирола и катора представлены в таблице.

зол, метилэтилкетон, но неограниченного растворения мы все же не наблюдали ни в одном из опробованных растворителей. В бензиловом, а также в  $\beta$ -фенилэтиловом спиртах можно при нагревании получить 3—4%-растворы привитого сополимера.

Эта способность к растворению привитого сополимера в бензиловом спирте была использована для определения его характеристической вязкости в вискозиметре Убеллоде при 30°.

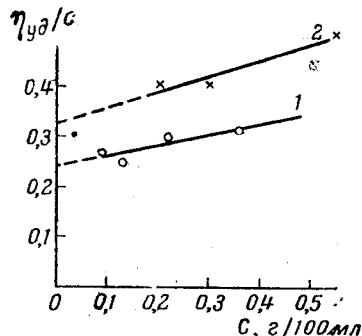


Рис. 1

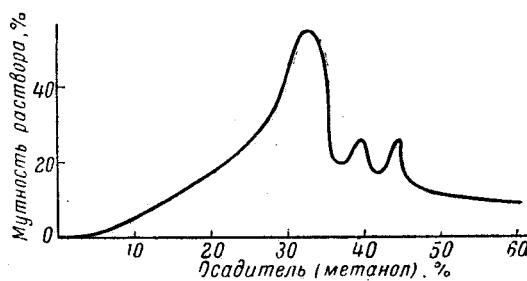


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации растворов в бензиловом спирте:

1 — привитый сополимер из полистирола и подивинилацетата; 2 — исходный полистирол  
Рис. 2. Кривая турбидиметрического титрования 0,5%-ного раствора в толуоле привитого сополимера из полизобутилена и полистирола

Данные о вязкости для образца 4 (см. табл.) представлены на рис. 1. На этом же рисунке нанесена вязкость исходного и озонированного полистирола в бензиловом спирте. Как видно из рисунка, характеристическая вязкость привитого сополимера несколько уменьшилась по сравнению с исходным полистиролом. Ввиду того что при озонировании не наблюдалось явления деструкции, уменьшение характеристической вязкости можно объяснить ухудшением растворяющей способности бензилового спирта по отношению к привитому сополимеру по сравнению с исходным полистиролом. В плохих растворителях полимеры, цепи которых пластифицируются при растворении, имеют характеристическую вязкость меньше, чем в хороших растворителях [12].

Привитый сополимер из полизобутилена и стирола. Полизобутилен мол. веса 331 000 в виде очень мелко нарезанных кусочков обрабатывали озоном в течение четырех с половиной часов. После этого активированный полизобутилен использовали для прививки на его молекулах свежеперегнанного стирола. Прививку производили в условиях термического инициирования при 110° в течение 3—4 час. Соотношение полизобутилена и стирола было 1 : 10. Полизобутилен хорошо набухает в стироле. Через час после начала нагрева жидкость в колбе становилась мутной, а к концу третьего часа превращалась в однородную вязкую массу. Эту массу обрабатывали метиловым спиртом для удаления непрореагировавшего стирола. Выделенный продукт отмывали от полизобутилена *n*-гексаном. Для разделения смеси из привитого сополимера и полистирола был применен метод турбидиметрического титрования. В качестве растворителя был взят толуол, осадителем служил метиловый спирт. Кривая турбидиметрического титрования для смеси из полистирола и привитого сополимера приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, эта кривая имеет три максимума. Первый максимум на кривой отвечает выпадению полимерного продукта, который внешне похож на полизобутилен, но более жесткий и непрозрачный. Второй и третий максимумы соответствуют вы-

саживанию фракций полистирола. Количество этих фракций было сравнительно мало. Выделенный полимерный продукт сушили при 45°. Весовой процент прививки полистирола определяли методом бромирования [13]. Согласно этому определению на молекулах полизобутилена прививалось 30% полистирола.

Проведенные опыты показывают, что метод озонирования может быть успешно применен для прививки на полизобутилен наряду с методом радиационного облучения, который использовали Мага [14], а также Хенглейн [15] для получения привитых сополимеров из полизобутилена и стирола.

**Привитый сополимер из полиэтилентерефталата и акриловой кислоты.** Озонирование полиэтилентерефталата было уже использовано для прививки на его молекулах ряда мономеров — стирола, акрилонитрила, винилацетата, хлористого винилидена [4]. При этом для тех или иных мономеров максимальный процент прививки был различный. Процент привитого полистирола составлял 60, полиакрилонитрила 80, плохо прививались винилацетат и хлористый винилиден.

В опытах, проведенных нами, был применен полиэтилентерефталат в виде аморфной тонкой пленки. Был произведен специальный подбор условий для получения наибольшего процента прививки. Для этого изменили, во-первых, время озонирования (от 15 мин. до 6 час.); во-вторых, время полимеризации (2 и 5 час.), в-третьих, метод инициирования прививки (окислительно-восстановительный и термический). Оказалось, что при двухчасовом озонировании и последующей прививке в условиях термического инициирования при 80° в течение 5 час. возможно получить привес пленки до 30%. Привес был определен после промывки пленки водой для удаления гомополимера (полиакриловой кислоты) и последующего высушивания ее до постоянного веса. Полученный полимер обрабатывали крезолом, в котором растворяется полиэтилентерефталат, и выделяли нерастворимый в крезоле продукт. Этот привитый сополимер содержал 53% привитой полиакриловой кислоты. Исследование его растворимости показало, что он растворяется при нагревании в бензиловом спирте, причем при охлаждении раствор очень быстро расслаивался на два хорошо различимых слоя.

### Выводы

1. Изучены возможности получения привитых сополимеров методом озонирования полимеров из полистирола и винилацетата, из полиэтилентерефталата и акриловой кислоты, из полизобутилена и стирола.

2. Показано, что акриловая кислота сравнительно легко прививается на молекулах полиэтилентерефталата, процент прививки при этом достигает 53. Ниже процент прививки был получен в системе полизобутилен — стирол (до 30). Наименьший процент прививки (до 20) наблюдался в случае привитого сополимера из полистирола и винилацетата.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
9 VI 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
2. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомолек. соед., 1, 1604, 1959.
5. Chem. Eng. News, 6/1, 36, № 1, 54, 1958.

6. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **1**, 1100, 1959.
7. М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **129**, 1093, 1959.
8. Г. Сметс, Химия и технология полимеров. № 7—8, 186, 1960.
9. Р. А. Найес, J. Pol. Sci., **11**, 531, 1953.
10. Р. Нарт, Ind. Chem. Belge, **21**, 1053, 1956.
11. Е. Н. Имергут, Н. Марк, Makromolek. Chem., **18—19**, 322, 1956.
12. А. А. Тагер, Успехи химии, **27**, 481, 1958.
13. И. П. Лосев, О. Л. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений. Госхимиздат, 1959.
14. М. Magat, J. Dapon, M. Jobard, M. Lautont, M. Michel, C. Wippler, J. Polymer Sci., **34**, 517, 1959.
15. A. Henglein, W. Schnabel, K. Heine, Angew. Chem., **70**, 461, 1958.

## PREPARATION OF SOME GRAFT COPOLYMERS BY OZONIZATION

*P. V. Kozlov, M. M. Iovleva, A. Kh. Khakimova, A. Zezin*

## Summary

The method of ozonization has been applied to the preparation of graft copolymers from polystyrene and vinyl acetate, polyisobutylene and styrene; and polyethyleneterephthalate and acrylic acid. It has been shown that the graft copolymer from the system polystyrene — vinylacetate is produced with the least amount of the grafted-on part (polyvinylacetate) as compared with the other systems