

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ИЗОТАКТИЧЕСКОГО И АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛОВ**

***Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева,
В. А. Каргин***

Проведенные в последнее время исследования по изучению свойств привитых сополимеров дали возможность выяснить некоторые общие черты, присущие этому классу полимеров. Ранее [1—5] на примере привитых сополимеров дифильного типа нами было показано, что их структурные и термомеханические свойства обычно представляют собой своеобразное сочетание свойств обоих полимерных компонентов. В то же время растворимость этих сополимеров существенно уменьшается, что объясняется взаимным экранирующим влиянием полимерных составляющих [3, 6]. В проведенных работах нами изучались привитые сополимеры, полученные из компонентов, резко отличающихся друг от друга как по своей химической природе, так и по физическим свойствам (например, сополимеры на основе полистирола и полиакриловой кислоты, полистирола и поливинилового спирта и др. [1—6]), причем в подобных системах один из полимерных компонентов представлял собой жесткоценной полимер с температурой стеклования (T_g) выше температуры химического разложения. Кроме того, оба гомополимера являлись некристаллизующимися нерегулярными системами [3—6].

Представляло интерес изучить свойства привитого сополимера, состоящего из цепей одной и той же химической природы, но обладающих различной структурой. В качестве объекта в настоящей работе были выбраны сополимеры кристаллического изотактического (основная цепь) и аморфного атактического (боковые ветви) полистирола.

Известно, что в обычном атактическом полистироле температурный интервал высокоеластического состояния ограничен 50° (T_c 90° ; T_t 140°). Для закристаллизованного изотактического полистирола, имеющего то же химическое строение, но иное пространственное расположение асимметрических углеродных атомов в главной цепи (dd или ll), характерно вообще отсутствие высокоеластического состояния, но зато наличие высокой (230°) температуры плавления. Будучи аморфизован, этот полимер при нагревании выше его T_c (90°) вновь за счет кристаллизации приобретает свойства жесткого пластика [7].

Прививая на кристаллический изотактический полистирол цепи атактического полистирола, характеризующегося случайным чередованием асимметрических атомов углерода в цепи, можно было ожидать получения привитого сополимера, обладающего четко выраженным высокоеластическим состоянием с сохранением высокой температуры плавления [5]. Такой привитый сополимер представлял бы собой и удобную модель для изучения структурных свойств системы, когда один из компонентов представляет собой кристаллический полимер, а другой — некристаллизующийся полимер того же химического строения.

Для получения привитых сополимеров изо- и атактического полистиролов нами был выбран метод озонирования [1—3, 5] изотактического полистирола с последующей полимеризацией на нем мономерного стирола.

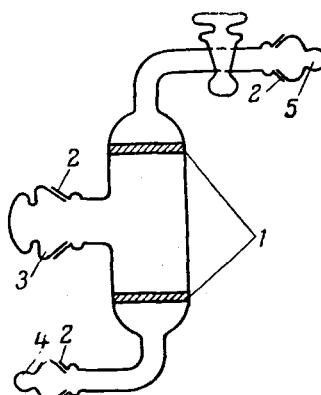
Экспериментальная часть

В качестве исходного объекта был взят образец промышленного изотактического полистирола, отмытый от атактической фракции кипящим метилэтилкетоном [8]. Молекулярный вес фракции, нерастворимой в метилэтилкетоне, составлял 80 000. Навеску этого полимера в виде тонкодисперсного порошка или пленки подвергали озонированию в стеклянном приборе, изображенном на рис. 1. Условия опытов приведены ниже в таблице. Содержание активного кислорода рассчитывали по данным элементарного анализа после продувания образцов током азота и откачки в вакууме при комнатной температуре. Как следует из данных таблицы, при озонировании порошка изотактического полистирола в течение 4 час. образуется в среднем одна активная перекисная группа на 10 мономерных звеньев полистирола. Озонирование образцов в виде пленок протекает менее эффективно, что связано, по-видимому, с трудностью диффузии озона внутрь пленки.

Нет оснований полагать, что озонирование изотактического полистирола протекает по другому механизму, чем в случае атактического полистирола. В последнем же случае Ландле и Лебелем было показано [9, 10], что в основном образуются продукты перекисного типа за счет реакции ароматического кольца с озоном. Нам, как и Лебелю, не удалось обнаружить в ИК-спектрах продуктов озонирования полистирола полос поглощения, отвечающих OH-группе, что указывает на отсутствие гидроперекисных

Рис. 1. Прибор для озонирования изотактического полистирола:

1 — стеклянные фильтры; 2 — шлифы; 3 — люк для загрузки и выгрузки полимера; 4 — отвод к озонатору; 5 — отвод к вакуум-насосу.



группировок в исследуемых образцах. По-видимому, при озонировании изотактического полистирола происходит в первую очередь взаимодействие фенильных остатков с озоном с раскрытием ароматического кольца и образованием межмолекулярных термолабильных перекисных мостиков. Частично реакция протекает и с участием третичного атома углерода главной цепи полистирола, на что указывает факт некоторой деструкции полистирола после озонирования (молекулярный вес уменьшается почти вдвое).

Озонирование изотактического полистирола

Опыты	Агрегатное состояние полимера	Продолжительность озонирования, часы	Скорость пропускания озона, л/час	Содержание O ₃ , %
1	Порошок	0	0	0,5
2	То же	1	10	1,10
3	»	2	10	2,33
4	»	3	10	4,1
5	»	4	10	5,78
6	Пленка	4	6—7	0,0
7	То же	4	20	0,5
8	»	8	20	до 1

Перекись изотактического полистирола, полученная в опыте 5 (см. таблицу), служила в качестве инициатора полимеризации мономерного стирола. Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона или в высоком вакууме. Были найдены оптимальные температурные условия привитой полимеризации для получения растворимого привитого сополимера: прогревание 1 час при 60°, затем 2 часа при 65°, 3 часа при 70° и 2 часа при 75°. Более быстрый подъем температуры приводит к получению спищего продукта. При проведении реакции прививки в среде растворителя (бензола, толуола) степень прививки оказывается несколько ниже.

Для отделения атактического гомополистирола (побочного продукта реакции прививки) содержимое ампулы после реакции обрабатывали метилэтилкетоном в течение 10—15 час. Молекулярный вес гомополистирола, определенный вискозиметрически,

составлял $\sim 200\ 000$. На основании ряда опубликованных работ [1, 2, 10] можно полагать, что длина привитых ветвей примерно такая же, как и длина цепей гомополимера, т. е. тоже $\sim 200\ 000$. Нерастворимую в метилэтилкетоне часть сушили при 70–75° до постоянного веса и по привесу определяли количество привитого атактического полистирола. Нами были получены привитые сополимеры, содержащие соответственно 17, 31 и 35% атактической части. Следует заметить, что в подвергавшихся дальнейшему исследованию продуктах содержалась определенная часть и исходного изотактического полистирола, не отделенного от привитого сополимера.

Обсуждение результатов

Для идентификации привитых сополимеров нами было проведено турбидиметрическое титрование (на примере сополимера, содержащего 35% атактической части, по методике, описанной ранее [11]). В качестве растворителя был использован тетралин, а в качестве осадителя — бутиловый спирт. Кривые титрования отдельных гомополимеров, их смеси, а также привитого сополимера приведены на рис. 2. Из рисунка видно, как изме-

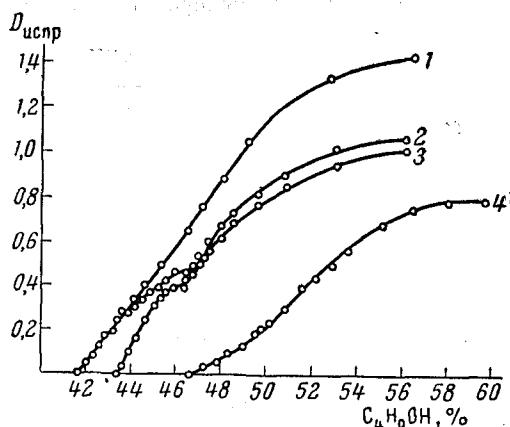


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования:

1 — атактический полистирол; 2 — механическая смесь атактического и изотактического полистиролов (35 : 65); 3 — привитый сополимер (35 : 65); 4 — изотактический полистирол

няется растворимость изотактического полистирола после прививки на него длинных цепей атактического полимера. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что растворимость чистого изотактического полимера оказалась выше, чем привитого продукта и чистого атактического полистирола. Известно, что для оценки сравнительной растворимости изо- и атактического образцов можно использовать значение предельной энергии сродства Φ_e полимера к растворителю, и в работе [8] было показано, что Φ_e уменьшается при переходе от атактического полистирола к изотактическому, что влечет за собой ухудшение растворимости последнего по сравнению с атактическим образцом того же молекулярного веса. Однако в нашем случае молекулярный вес изотактического полистирола составляет 80 000 и эта величина даже несколько уменьшается после озонирования, тогда как молекулярный вес атактического гомополистирола, а также, по-видимому, и привитых ветвей составляет 200 000. Поэтому, если по данным Дануссо и Моральо рассчитать значения Φ_e для обоих гомополимеров, то можно получить следующие величины: $\Phi_{e\text{изо}}$ (мол. вес. 80 000) = 27,5 кал/зенео, $\Phi_{e\text{атакт}}$ (мол. вес 220 000) = 26,7 кал/зенео, т. е. растворимость изотактического полистирола в нашем случае должна быть выше, чем атактического и соответственно изотактический образец должен выпадать из раствора при большем содержании осадителя, что и наблюдается на опыте (рис. 2)¹. При прививке атактического полимера на регулярный продукт происходит некоторое увеличение растворимости по сравнению с атактическим полимером, очевидно, за счет образования разветвленной структуры, но тем не менее, и это следует отметить, растворимость привитого сополимера оказалась ниже растворимости линейного

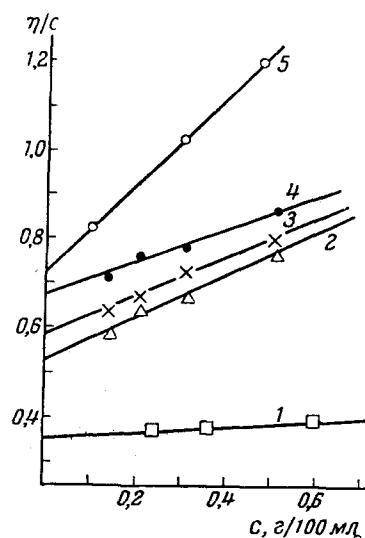
¹ В работе [8] значения Φ_e были рассчитаны для толуола; очевидно, при переходе к тетралину (как растворителю) общие закономерности наблюдаемых явлений не должны изменяться.

изотактического полимера, составляющего главные цепи привитого продукта. Такое поведение привитого сополимера в растворе следует из того, что привитые боковые ветви по своей длине значительно превышают длину основной цепи. В данном случае растворимость привитого сополимера оказалась промежуточной по сравнению с растворимостью изо- и атактического линейных полимеров. Из этого факта видно, что для оценки влияния разветвленности полимера на его растворимость необходимо строго учитывать конкретные особенности изучаемого продукта, в первую очередь — длину боковых разветвлений, частоту их расположения и общий молекулярный вес. Сравнение соответствующих данных о растворимости, например, привитых сополимеров можно производить только для объектов, имеющих вполне определенные известные приведенные выше параметры.

Что касается других свойств привитых сополимеров изо- и атактического полистиролов в растворе, то, как следует из рис. 3, в результате прививки происходит существенное увеличение приведенной вязкости за счет укрупнения макромолекул, а также изменяется угол наклона кри-

Рис. 3. Вязкость растворов полимеров в тетраглицине:

1 — исходный изотактический полистирол ($k' = 0,40$);
2 — привитый сополимер (35 : 65) 3 — то же (17 : 83)
 $k' = 0,44$; 4 — то же (31 : 69) $k' = 0,36$; 5 — атактический гомополистирол



вой зависимости приведенной вязкости от концентрации. Расчет изменения константы Хаггинаса k' по этим данным (рис. 3) показывает, что при прививке атактического продукта k' возрастает от 0,1 до 0,40, причем не наблюдается большого различия в значениях k' для сополимеров, содержащих соответственно 17, 31 и 35% атактической части. Эти результаты согласуются с данными Мэнсона и Грэгга [12], изучавшими свойства растворов разветвленного атактического полистирола. Таким образом, изучение поведения в растворе привитого сополимера, состоящего из относительно коротких основных цепей и длинных боковых ветвей той же самой химической природы, показывает, что в данном случае эффект укрупнения макромолекулы сказался больше, чем образование разветвленных цепей, — растворимость привитого сополимера по сравнению с растворимостью изотактического полистирола ухудшилась и вязкость существенно возросла. Вместе с тем такой полимер, как показывает сравнение с данными, приведенными в [12], весьма схож с обычным разветвленным атактическим полистиролом. Это и понятно, так как поведение макромолекул изотактического полистирола в растворе почти не отличается от поведения атактического полистирола [8].

Весьма любопытными оказались термомеханические свойства таких привитых сополимеров. Исследование зависимости деформации при периодически действующей нагрузке от температуры, проведенное на динамометрических весах, показало (рис. 4), что все привитые сополимеры обладают четко выраженной T_c , характерной для цепей полистирола (90°), и в то же время высокой температурой плавления (220 — 230°), присущей кристаллическому изотактическому продукту [5]. Следует подчеркнуть различие, которое имеется в характере деформации образца привитого сополимера выше T_c по сравнению с чистыми кристаллически-

ми полиуглеводородами, например полистиролом или полипропиленом. Недавно одним из авторов совместно с Марченко [13] было показано, что кристаллический полипропилен, так же как и полистирол [7], «помнит» свою T_c и на термомеханических кривых наблюдается небольшой скачок деформации при достижении точки стеклования. Тем самым была подчеркнута роль этого температурного перехода в кристаллических по-

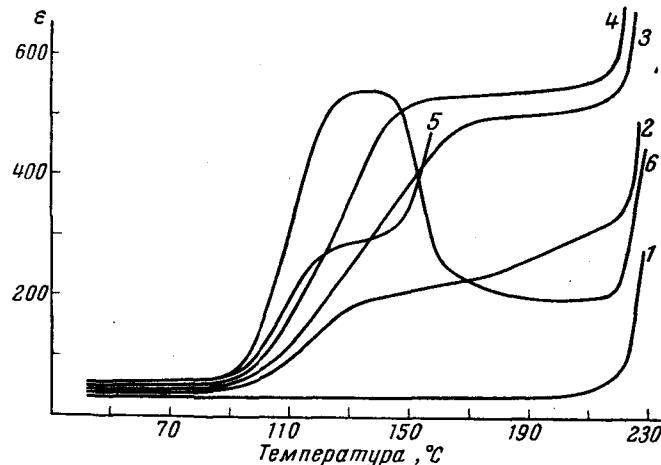


Рис. 4. Зависимость деформации от температуры:

1 — кристаллический изотактический полистирол; 2 — привитый сополимер (35 : 65); 3 — то же (31 : 69); 4 — то же (17 : 83); 5 — атактический полистирол; 6 — аморфизированный изотактический полистирол (взято из работы [7])

лимерах. Однако в этих примерах образцы выше T_c продолжают полностью находиться в кристаллическом состоянии, в силу чего деформация носит упругий, гуковский характер и характеризуется небольшими абсолютными значениями. В случае же привитого сополимера кристаллического изо- и атактического полистиролов образец выше T_c переходит за счет атактических цепей в высокоэластическое состояние с сохранением кристаллических областей изотактического полимера. В непосредственной близости от T_c при 100—120° поведение привитого сополимера напоминает поведение аморфизованного изотактического полистирола [7], который также переходит в высокоэластическое состояние, однако с той существенной разницей, что в нашем случае при дальнейшем повышении температуры не происходит рекристаллизации и вплоть до точки плавления привитый сополимер сохраняет способность к высокоэластической деформации. Таким образом, прививка атактического полимера того же химического строения к кристаллическому полистиролу позволила получить деформируемый пластик с высокой температурой плавления, совершенно не изменив его химическую природу. Температурный интервал высокоэластического состояния, имеющего большое значение для переработки пластика, существенно расширился.

Следует заметить, что образцы привитых сополимеров, как это следует из рис. 4, не обнаруживают тенденции к увеличению деформации при T_t атактического полистирола, т. е. при 140—150°. По-видимому, развитие необратимой деформации вязкого течения в условиях существования полимерных кристаллов, химически связанных с атактическими цепями, невозможно и образец переходит в текучее состояние только выше температуры плавления кристаллов.

Проявление четко выраженных свойств каждого из компонентов в системе привитого сополимера ясно видно и при рассмотрении данных рентгенографического анализа (рис. 5). Как следует из рентгенограмм, при-

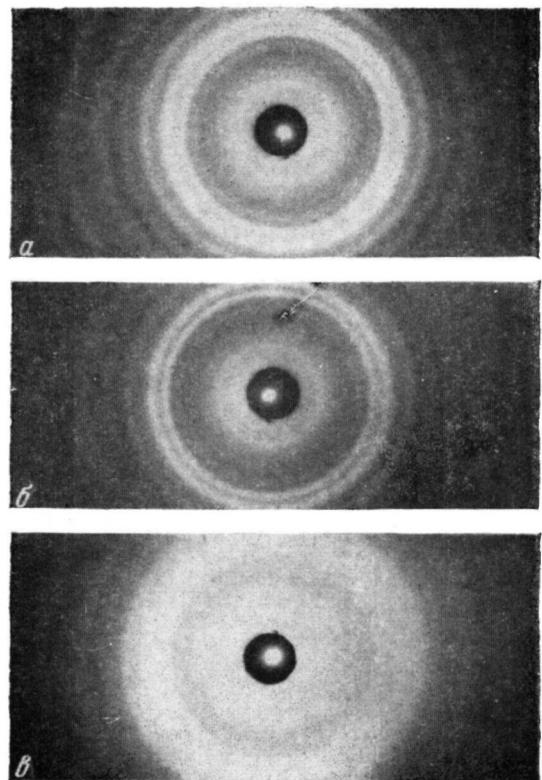


Рис. 5. Рентгенограммы:

a — кристаллический изотактический полистирол;
б — привитый сополимер (17 : 83); *в* — то же (31 : 69)

вивка 17% атактического продукта совершенно не изменяет дифракционную картину кристаллического полимера (рис. 5, а и б). При введении в изотактический полистирол 31% атактического полимера наблюдается некоторое расширение дифракционных линий (рис. 5, в).

Учитывая гетерогенный характер полимеризации стирола на частичах озонированного кристаллического полимера, наличие подобной упорядоченности в привитых сополимерах следует рассматривать как сохранение в известном смысле структуры, присущей кристаллическому полимеру, что было нами отмечено и ранее при изучении других привитых сополимеров на основе кристаллических и высокоупорядоченных объектов [2, 4]. Высокая температура плавления привитого сополимера как раз связана с сохранением после прививки кристаллических областей изотактического полистирола. Выяснение конкретной структуры и характера вторичных образований в таких сополимерах, содержащих, с одной стороны, высококристаллические, а с другой — нерегулярные аморфные компоненты, становится первоочередной задачей.

Выводы

1. Озонированием изотактического полистирола и последующей полимеризацией на нем мономерного стирола получены привитые сополимеры изо- и атактического полистиролов, содержащие в смеси с изотактическим продуктом 17, 31 и 35% атактической части.

2. Растворимость исследованных привитых сополимеров ниже, чем растворимость линейного изотактического полистирола, что связано с укрупнением макромолекулы за счет прививки, и в то же время выше, чем атактического полимера, благодаря образованию разветвленных цепей.

3. Химически однородные привитые сополимеры изо- и атактического полистиролов характеризуются четко выраженной температурой стеклования (90°) и высокой температурой плавления (220 — 230°), присущей закристаллизованному изотактическому полистиролу. В интервале между этими двумя температурными переходами продукты способны к обратимой высокоэластической деформации, не сопровождаемой рекристаллизацией. Наличие высокой температуры плавления связано с сохранением в привитых сополимерах структурной упорядоченности, присущей изотактическому полимеру.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
1 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
2. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер. Высокомолек. соед., 1, 1547, 1959.
3. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 1101, 1959.
4. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., 2, 166, 1960.
5. Н. А. Платэ, Кандидатская диссертация, МГУ, Москва, 1960.
6. М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 937, 1960.
7. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
8. F. Danusso, G. Mogaglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
9. Y. Landel, Материалы Гордоновской научной конференции, США, 1958.
10. P. Lebel, Диссертация, Париж, 1957.
11. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1853, 1959.
12. J. A. Manson, L. H. Gragg, Angew. Chem., 67, 32, 1955.
13. В. А. Каргин, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 2, 549, 1960.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ISOTACTIC AND ATACTIC
POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMERS*****N. A. Plate, V. P. Shibaev, T. I. Patrikeeva, V. A. Kargin*****Summary**

By ozonizing isotactic polystyrene followed by polymerization of monomeric styrene on the resulting polymer graft copolymers of isotactic and atactic polystyrenes were produced, containing in a mixture with the isotactic product 17, 31 and 35% of the atactic part. The solubility of these polymers in tetralin is lower than that of linear isotactic polystyrene, owing to growth of the macromolecules on grafting, and is higher than that of the atactic polymer, owing to the formation of branched chains. Chemically homogeneous graft copolymers of isotactic and atactic polystyrenes are characterized by a clearly defined glass transition temperature (90°) and a high melting point (230°), within the limits of which the products are capable of reversible high elastic deformation not accompanied by recrystallization. The existence of a high melting point is associated with the retaining in the graft copolymers of the structural ordering characteristic of isotactic crystalline polystyrene.