

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА  
«АТАКТИЧЕСКИЙ ПОЛИПРОПИЛЕН — ПОЛИСТИРОЛ»**

*A. Романов, M. Лазар*

Большой интерес к блок- и привитым (модифицированным) сополимерам обоснован практической потребностью в новых, более эффективных материалах, с точки зрения комплекса полезных свойств. В последнее время были разработаны различные методы их получения [1—3], но значительно меньше работ было посвящено выделению модифицированных сополимеров из реакционной смеси и изучению их свойств.

В настоящей работе мы попытались выделить привитый сополимер, полученный из атактического полипропилена и полистирола и определить его свойства в растворе.

В качестве метода синтеза привитого сополимера мы избрали полимеризацию стирола, инициированную полимерными перекисями и гидроперекисями атактического полипропилена.

**Исходные материалы.** Атактический полипропилен очищали пятикратным осаждением из раствора в изооктане метанолом и затем подвергали озонированию в течение 60 мин. при 60° в 20%-ном растворе в бензоле при скорости пропускания кислорода 500 мл/мин (концентрация озона 30 мг/л). Количество накопленных перекисей в атактическом полипропилене было 0,0356 моль/кг полимера и было определено модифицированным йодометрическим методом [4]. Полипропилен, окисленный в растворе, был разбавлен до образования 1%-ного раствора и затем его осаждали метанолом для того, чтобы удалить низкомолекулярные перекиси и продукты окисления растворителя.

**Методика работы.** Привитый сополимер получали в стеклянных пробирках в атмосфере азота при 150°. Весовое отношение окислившегося атактического полипропилена к стиролу было равно 1 : 3, а продолжительность реакции составляла 60 мин.; за это время полимеризовалось около 60% стирола. Количество выделенного модифицированного сополимера было приблизительно равно 15% от суммарного веса полимеров. Отделение модифицированного сополимера от гомополимеров проводили избирательной экстракцией. Пробы растворяли в бензоле и затем осаждали метанолом и подвергали многократной экстракции смесью этилацетата с ацетоном (1 : 0,8 по объему) при 18°. (Добавка ацетона была использована для такого изменения удельного веса этилацетата, которое позволило бы осуществить центрифугирование полимера.

При принятом соотношении растворителей полистирол растворяется в их смеси без остатка.)

Нерастворимая часть, содержащая смесь модифицированного сополимера и атактического полипропилена, была после центрифугирования промыта на фильтре этилацетатом, затем метанолом и, наконец, экстрагирована *n*-гептаном. Модифицированный сополимер остался в нерастворимом остатке.

Исходная реакционная смесь и полимеры, выделенные экстракцией, были подвергнуты турбидиметрическому титрованию на фотометре Пульфриха (Цейсс), приспособленном для измерения мутности, при употреблении фильтра L-2. Измерения вели при двух концентрациях, а именно 0,088 г/100 мл и 0,0088 г/100 мл бензола при 18 ± 0,1°, причем в качестве осадителя употребляли профильтрованный метанол. Чтобы препятствовать локальному осаждению и соосаждению и чтобы достигнуть равновесия, осадитель прибавляли с трехминутными промежутками между отдельными дозами, равными 0,2—0,4 мл, при перемешивании. Эти условия обеспечили достаточную чувствительность и воспроизводимость и соответствовали турбидиметрическим условиям стабилизации равновесия. Кривые измеренных величин относительной мутности были пересчитаны [5] на 100%-ную мутность с той разницей, что самая большая ве-

личина  $\tau_{\text{отн. макс.}}$ , достигнутая в случае полистирола (выделенного экстрагированием из модифицированной смеси), была взята в качестве основы для пересчета всех кривых. Для построения кривых были использованы следующие отношения:

$$\tau = 100 \cdot \frac{\tau_{\text{отн}}}{\tau_{\text{отн. макс.}}}, \quad \tau_{\text{отн}} = T_{\text{отн}} - L_w, \quad \gamma = \frac{v}{v_0 + v} \cdot 100,$$

где  $T_{\text{отн.}}$  — относительная мутность,  $L_w$  — мутность кюветы с раствором полимера,  $v_0$  — первоначальный объем раствора,  $v$  — объем осадителя.

Оценку степени модификации проводили, исходя из формы турбидиметрических кривых и из результатов элементарного анализа\*.

Характеристическую вязкость полимеров определяли в бензole при 25° и 55° при применении капиллярного вискоизометра Уббелоде с временем истечения бензола 67,7 сек. при 25°. Во времена вытекания измеряемых растворов была внесена поправка на кинетическую энергию.

### Результаты и их обсуждение

Согласно работам различных авторов [6, 7], форма турбидиметрической кривой при сохранении стандартных условий (концентрация полимера, температура) в предполагаемой системе растворитель — осадитель зависит от характера полимера. Сравнивая турбидиметрические кривые (рис. 1, а) озонированного атактического полипропилена (кривая 1), полистирола (кривая 2), полученного экстрагированием реакционной смеси этилацетатом, с кривыми выделенного сополимера (кривая 3) и исходной неразделенной реакционной смеси (рис. 1, б, кривая 1), можно заметить однозначные различия.

Учитывая влияния, которые могли привести к отклонениям, можно предполагать, что кривая 3 (рис. 1, а) представляет кривую модифицированного сополимера. В то время как озонированный атактический пропилен осаждался в области  $\gamma$  от 14,5 до 43, а полистирол в области от 25 до 29, сополимер, изображенный кривой 3, осадился в области величин  $\gamma$  от 14 до 24, т. е., перед главной областью осаждения полистирола и полипропилена.

Такой формы кривой нельзя было бы достичь комбинированием различных отношений предполагаемых двух гомополимеров при данной концентрации. На кривой неразделенной модифицированной пробы заметен также отчетливый излом, в то время как чистая смесь сополимеров его не имеет (рис. 1, б, кривые 1, 2). Для более точного определения окончаний турбидиметрических кривых также были подобраны более низкие концентрации титруемых растворов (0,0088 г/100 мл). Излом кривой модифицированной смеси в случае такой концентрации является, по сравнению с предшествующей, менее отчетливым (рис. 1, в, кривая 1) и выделение модифицированного сополимера из смеси методом фракционированного осаждения является менее удобным. Турбидиметрические кривые на рис. 1, в и г дополняют предшествующие выводы.

Разделением модифицированной смеси на месте излома при  $\gamma = 22,4$  (рис. 1, б) на две части и их турбидиметрическим титрованием установлено, что нижняя часть относится преимущественно к модифицированному полимеру (с примесью полипропилена) и верхняя часть кривой — преимущественно к полистиролу.

Выделенный модифицированный полимер хорошо растворяется в смеси растворителей этилацетат —  $n$ -гептан (в отношении 1 : 1), однако по сравнению с «материнскими» полимерами он хуже растворим в бензole.

Согласно результатам элементарного анализа модифицированная проба содержала 90,12% С и 9,53% Н. Из этого следует, что модифицированный полимер имеет приблизительно 70% полистирольного и 30% поли-

\* Анализ провело отделение аналитической химии Химического института САН, Братислава.

пропиленового компонентов, о чем свидетельствует также форма турбидиметрических кривых модифицированного полимера по сравнению с исходными гомополимерами.

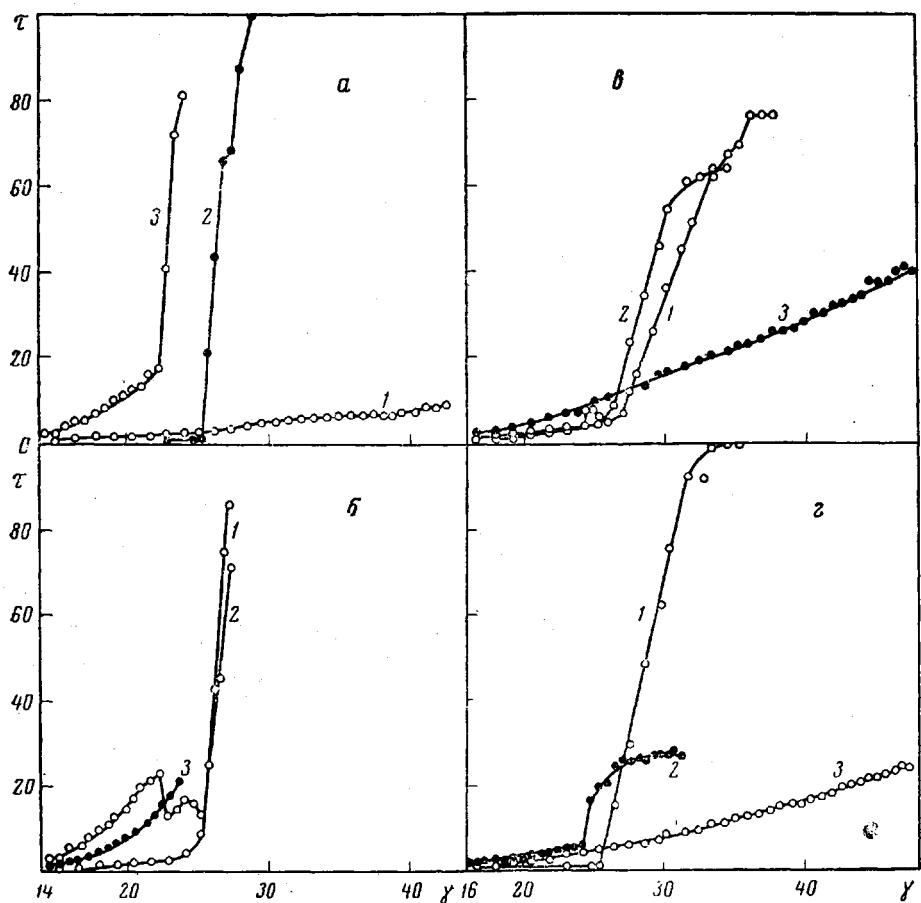


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования растворов: а и б — концентрации 0,088 г/100 мл; в и г — концентрации 0,0088 г/100 мл раствора

а: 1 — атактический полипропилен, озонированный 60 мин. при 60° в 20%-ном растворе в бензиле; 2 — полистирол, выделенный из реакционной смеси  $[\eta] = 0,63$ ; 3 — привитый сополимер  $[\eta] = 1,08$ ; б: 1 — нераразделенная реакционная смесь; 2 — смесь атактического полипропилена и полистирола в отношении 1 : 1,8 (соотношение исходных веществ в реакционной смеси); 3 — полипропилен из *n*-гептанового экстракта  $[\eta] = 0,78$ ; в: 1 — нераразделенная реакционная смесь; 2 — смесь атактического полипропилена и полистирола в отношении 1 : 1,8 (соотношение исходных веществ в реакционной смеси); 3 — атактический полипропилен из *n*-гептанового экстракта; г: 1 — полистирол из этилацетатного экстракта; 2 — привитый сополимер; 3 — атактический полипропилен, озонированный 60 мин. при 60° в 20%-ном растворе

Анализ остальных частей, полученных осаждением из растворов в растворителях, использованных для экстрагирования модифицированной смеси, подтверждает присутствие гомополимеров. В случае полимера, осажденного из экстракта смесью этилацетат — ацетон, это бесспорно, о чем свидетельствует форма турбидиметрических кривых и элементарный анализ (92,4% С и 7,6% Н). В данном случае форма турбидиметрической кривой в общем совпадает с кривой полистирола.

Полимер, полученный осаждением из гептанового экстракта, является также преимущественно гомополимером, по-видимому, частично разветвленным и содержащим небольшую примесь модифицированного сополимера (рис. 1, б, кривая 3, рис. 1, в, кривая 3).

Мы попытались объяснить некоторые результаты, полученные при измерении вязкости. На основании этих результатов также сделано заключение о строении полученного модифицированного полимера. Мы исходили при этом из известного уравнения Хаггинаса [8]

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + k_1 [\eta]^2 \cdot c \quad (1)$$

и из того, что на константу  $k_1$  (которая в случае линейных полимеров обычно равна 0,3 – 0,4) оказывает влияние также и разветвление полимера. Некоторые авторы считали, что  $k_1$  возрастает с увеличением разветвленности макромолекул [9].

Характеристическую вязкость определяли графической экстраполяцией вязкости к нулевой концентрации.

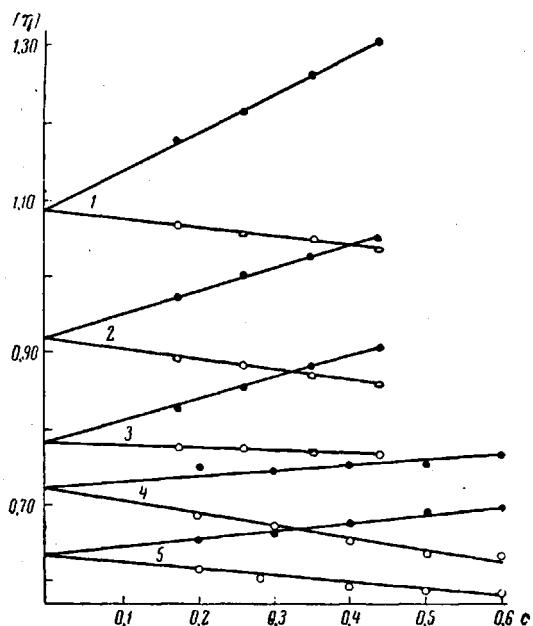


Рис. 2. Зависимость числа вязкости (•) и логарифмического числа вязкости (○) от концентрации:

1 — привитый сополимер ( $k_1 = 0,44$ ); 2 — атактический полипропилен ( $k_1 = 0,34$ ); 3 — атактический полипропилен из гептанового экстракта ( $k_1 = 0,46$ ); 4 — полистирол из этилдапетатного экстракта ( $k_1 = 0,14$ ); 5 — окисленный полипропилен, подвергнутый термической обработке при 150° ( $k_1 = 0,26$ )

Как следует из рис. 2, величина  $k_1$  и характеристическая вязкость в случае полученного модифицированного полимера выше ( $k_1 = 0,44$ ,  $[\eta] = 1,08$ ), чем величина  $k_1$  в случае гомополимеров.

Согласно другим авторам [9] можно предполагать, что строение полученного нами сополимера является частично разветвленным. Это предположение было также проверено определением характеристической вязкости графической экстраполяцией вязкости к нулевой концентрации при 55°. По [10] повышение температуры в случае растворов, содержащих сильно разветвленные макромолекулы, приводит к понижению вязкости.

Характеристическая вязкость модифицированного сополимера повысилась при 55° до 1,28, что можно рассматривать как свидетельство в пользу того, что в данном случае сильное разветвление не имеет места. Это согласуется также и с величиной  $k_1$ .

Исходя из характеристической вязкости гомополимеров, выделенных селективной экстракцией (полипропилен и полистирол), и из химического строения привитого сополимера, можно предполагать, что на одну макромолекулярную цепь полипропилена приходится 2–3 цепи полистирола.

Причиной повышенной величины  $k_1$  полипропилена, выделенного из гептанового экстракта, вероятно, является эффект ветвления. Об этом свидетельствует и повышенная характеристическая вязкость, по сравнению с полипропиленом, подвергнутым озонированию, а затем термической обработке такой же как и в случае модификации, и форма турбидиметрических кривых.

### Выводы

1. Полимеризацией стирола, инициированной озонированным атактическим полипропиленом, получен модифицированный сополимер, который был выделен из смеси фракционным осаждением и селективной экстракцией.

2. Методом турбидиметрического титрования изучены свойства модифицированного сополимера в системе растворитель — осадитель.

3. При интерпретации метода синтеза, элементарного анализа и данных вискозиметрических измерений, исходили из предположения, что объектом исследования является привитый сополимер с основной полипропиленовой цепью и боковыми полистирольными ветвями.

Химический институт  
Словацкой академии наук  
Братислава

Поступила в редакцию  
20 IV 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Apjier, W. F. Watson, *J. Polymer Sci.*, 18, 129, 1955.
2. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 2, 1839, 1960.
3. М. С. Акутина, Хим. наука и пром-сть, 2, 585, 1957.
4. З. Маняsek и др., Высокомолек. соед., 3, 1104, 1961.
5. H. Grohn, Hoang Huu-Binh, *Plaste und Kautschuk*, 2, 63, 1961.
6. H. V. Melville, B. D. Stead, *J. Polymer Sci.*, 16, 505, 1955.
7. С. Крозер, М. Вайнер, Л. Силина, Высокомолек. соед., 2, 1876, 1960.
8. P. W. Allen, *Techniques of Polymer Characterization*, London, Butterworths scientific publications, 1959, p. 194, 203.
9. L. H. Cragg, J. A. Manson, *J. Polymer Sci.*, 9, 265, 1952.
10. С. С. Вуюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, 1960, стр. 86.

### PREPARATION AND IDENTIFICATION OF ATACTIC POLYPROPYLENE—POLYSTYRENE GRAFT COPOLYMER

A. Romanov, M. Lazar

#### Summary

The modified copolymer was prepared by polymerization of styrene initiated by ozonized atactic polypropylene. A turbidimetric method was used to detect the copolymerization reaction and to qualitatively determine the homopolymers from the graft copolymer in solution. The synthesis, elementary analysis and viscometric data were explained on assuming that a graft copolymer is formed with polypropylene backbone and polystyrene side chains.