

УДК 678.01 : 54+678.742+678.746

ФОСФОРИЛИРОВАНИЕ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА  
ПОЛИПРОПИЛЕН-ПОЛИСТИРОЛ

*A. С. Тевлина, С. В. Котлярова, Э. П. Агапова*

Ранее нами [1] была показана возможность осуществления реакции привитой сополимеризации стирола к пленкам из полиэтилена, полипропилена и сополимера этилена и пропилена. Реакция осуществлена в присутствии перекисных инициаторов по механизму радикально-цепной полимеризации. Привитые сополимеры были использованы нами для проведения химических превращений с целью введения в структуру привитого сополимера различных функциональных групп. Полученные пленки предложены в качестве ионитовых мембран для применения их в электродиализных установках и для других целей.

Продолжая исследования в направлении синтеза гомогенных ионитовых мембран на основе привитых сополимеров, мы ставили перед собой задачу изучения процессов реакции привитой сополимеризации в присутствии перекисных инициаторов для нахождения оптимальных условий реакции, позволяющих добиться более равномерного распределения привитых цепей полистирола в пленке.

Как известно, прививка полистирола осуществляется по месту третичных атомов углерода. Поэтому наиболее подходящим полиолефином для прививки является полипропилен. Свойства исходной полипропиленовой пленки, применявшейся в данной работе, таковы:

Толщина пленки, $\mu$	90—95
Удельный вес	0,90
$[\eta]$	3,1
Предел прочности на разрыв, $\kappa\text{Г}/\text{см}^2$	350
Удлинение при разрыве, %	390
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	164—168

Реакцию привитой сополимеризации стирола и полипропиленовой пленки проводили по ранее разработанной нами методике [1], нагреванием полипропиленовой пленки, помещенной в стирол, содержащий 0,5% перекиси бензоила, при 65—66° в течение 10—12 час. По окончании реакции пленку тщательно отмывали этилацетатом или бензолом от полистирола, количество которого в пленке, как нами показано, не превышает 1—2%. Привес составляет 40% от первоначального веса образца полимерной пленки. С целью установления содержания привитого сополимера в данной привитой пленке, последнюю подвергали экстрагированию в приборе Сокслета вначале в течение 6 час. этилацетатом для удаления гомополистирола, затем 6 часов *n*-гептаном для удаления гомополипропилена. Оставшаяся нерастворимая часть представляет собой привитый сополимер полипропилена и полистирола, который растворяется в смеси этилацетат — *n*-гептан.

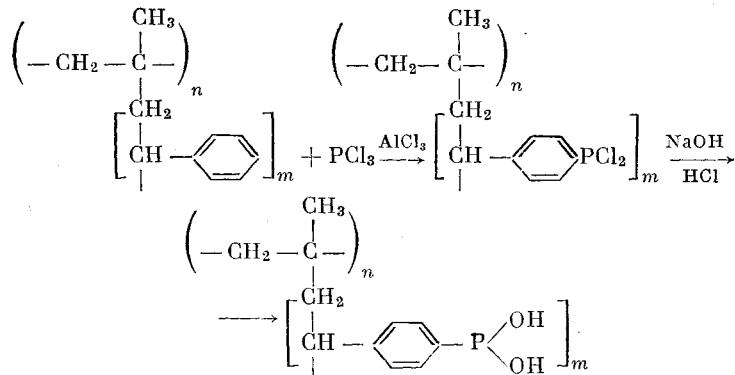
Пленка, полученная после прививки, содержит полистирола  $\sim 1\%$ , полипропилена  $\sim 10\%$ , привитого сополимера  $\sim 89\%$ .

Следует заметить, что полиэтиленовая пленка, к которой был привит полистирол и которая применялась нами для получения мембран, содержала только 40—43 % привитого сополимера.

Введение фосфорнокислых групп в привитый сополимер на основе полипропиленовой пленки осуществлялось нами по методике, разработанной для сополимеров стирола и дивинилбензола [2] и для привитого сополимера на основе полиэтиленовой пленки [3].

Как и другие сополимеры, использованные нами ранее для процессов фосфорилирования, привитый сополимер полипропилена и полистирола обладает высокой набухаемостью в треххлористом фосфоре — степень его набухания составляет 50 %. Поэтому привитую пленку, предназначенную для фосфорилирования, погружали в треххлористый фосфор, в который предварительно вводили безводный хлористый алюминий в качестве катализатора. На осново-молю полистирола брали 25 молей треххлористого фосфора и 1,2 моля  $AlCl_3$ . Реакция протекает при  $65^\circ$  в течение 12 час. По окончании реакции фосфорилированную пленку погружали в ледяную воду, а затем обрабатывали 4 %-ным раствором  $NaOH$  и 6 %-ным раствором соляной кислоты.

Реакция протекает по следующей схеме:



Степень фосфорилирования определяли по содержанию фосфора и по кислотному числу. В табл. 1 показана зависимость степени фосфорилирования от продолжительности реакции.

Из табл. 1 видно, что наилучшие показатели достигнуты при фосфорилировании в течение 12 час.

Для того чтобы выяснить, не имеет ли места фосфорилирование основной полипропиленовой цепи, параллельно были проведены опыты по фосфорилированию исходной полипропиленовой пленки. Последняя в условиях опыта сильно набухала в треххлористом фосфоре и целостность ее нарушалась.

Определение содержания фосфора и кислотного числа показало, что в этих условиях полипропилен не фосфорилируется. Следовательно, при фосфорилировании привитого сополимера фосфорилируются только звенья полистирола.

Для повышения электрохимических свойств ионитовой мембранны, полученной фосфорилированием привитого сополимера полипропилена и полистирола, группы фосфинистой кислоты переводили в группы фосфиновой кислоты действием концентрированной  $HNO_3$  при комнатной температуре в течение 12 час. В этих условиях группы фосфинистой кислоты полностью превращались в группы фосфиновой кислоты.

Ионитовые пленки, подвергнутые окислению, обладали не только более высоким кислотным числом, но и имели более низкое электросопротивление.

Таблица 1

**Зависимость степени фосфорилирования привитого сополимера от продолжительности реакции**

Время, часы	Содержание фосфора, %	Степень фосфорилирования моли $\text{PO}(\text{OH})_2$ на 100г сополимера	Емкость, мэ-экв/г	Электросорption ионов мембранных, о.м. · см.
5	1,03	0,033	1,46	10
8	5,01	0,162	1,78	6
12	5,21	0,167	2,52	4

Таблица 2

**Изменение свойств ионитовой мембраны в зависимости от степени диссоциации кислотных групп**

Содержание фосфора, %	Мембрана с группами фосфинистой кислоты		Мембрана с группами фосфиновой кислоты	
	емкость поглощени, мэ-экв/г	сопротивление, о.м. · см	емкость поглощени, мэ-экв/г	сопротивление, о.м. · см
1,03	1,46	10	1,6	4
5,01	1,78	6	1,93	3
5,21	2,52	5	2,72	4

В табл. 2 приведены свойства ионитовой мембраны, содержащей группы фосфиновой кислоты.

Как показано в табл. 2, ионитовые мембранны, содержащие группы фосфиновой кислоты, обладают хорошими электрохимическими свойствами.

### Выводы

1. Установлена возможность получения ионитовых мембран прививкой полистирола к пленкам из полипропилена и последующим фосфорилированием полистирольных боковых цепей.

2. Электрохимические свойства ионитовых мембран улучшаются при окислении групп фосфинистой кислоты в группы фосфиновой кислоты.

Московский химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
10 IX 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Тевлина, И. П. Лосев, С. В. Котлярова, авт. свид. № 776160/23—4, 1962.
2. Е. Б. Тростянская, Лу Сянъ-жао, А. С. Тевлина, И. П. Лосев, Высокомолек. соед., 3, 41, 1961.
3. А. С. Тевлина, И. П. Лосев, С. В. Котлярова, Тезисы докл. на Всесоюз. конф. по хроматографии, М., 1963, стр. 69.

### PHOSPHORYLATION OF POLYPROPYLENE — STYRENE GRAFT COPOLYMER

*A. S. Tevlina, S. V. Kotlyarova, E. P. Agapova*

#### Summary

Polypropylene-styrene graft copolymers have been subjected to phosphorylation with the objective of obtaining homogeneous ion exchanging membranes. Conversion of the phosphinous acid group to the phosphinic acid group improves the electrochemical and physicochemical properties of the membranes. The best electrochemical properties were exhibited by membranes containing 5% phosphorus.