

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1959

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КРАХМАЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер

В опубликованной ранее работе [1] нами было показано, что путем озонирования крахмала в водной суспензии и последующей полимеризацией стирола можно получить привитые сополимеры крахмала и стирола, обладающие интересным комплексом свойств, связанным с дифильностью такого сополимера. В настоящем сообщении будут рассмотрены некоторые свойства привитых сополимеров на основе крахмала и метилметакрилата, также представляющих собой пример комбинации водорастворимого природного полимера — крахмала и полиметилметакрилата.

Представляло также интерес провести озонирование кристаллической составляющей крахмала — амилозы — и, получив привитый сополимер из кристаллического и аморфного компонентов, выяснить некоторые структурные особенности такого продукта.

Метод озонирования как способ получения привитых сополимеров является одним из наиболее эффективных и простых приемов получения таких систем и, в частности, используется для синтеза привитых сополимеров из компонентов, значительно отличающихся друг от друга по своим свойствам [1—4].

Исходными объектами служили обычный картофельный крахмал и чистая амилоза, выделенная из крахмала по способу, рекомендованному в работе [5]. Методика озонирования в водной суспензии не отличалась от изложенной ранее [1]. Согласно данным йодометрического титрования при озонировании в течение 5 час. образовывалась одна активная перекисная группа на 5—6 мономерных звеньев крахмала.

Полимеризация метилметакрилата проводилась по методике, описанной ранее [1, 4]. В отдельных опытах для уменьшения выхода образующегося гомополимера в реакционную смесь добавлялась окислительно-восстановительная система из FeSO_4 и $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. В этих случаях температуру при полимеризации не поднимали выше 60° .

Разделение продуктов полимеризации, выделение чистых привитых полимеров и гидролиз крахмальных цепей проводили согласно описанной методике [1] с использованием дихлорэтана в качестве растворителя для полиметилметакрилата. Полученные сополимеры оказались нерастворимыми в широком круге полярных и неполярных растворителей.

Молекулярные веса гомополимера метилметакрилата, а также боковых ветвей полиметилметакрилата после гидролиза основной крахмальной цепи определяли вискозиметрически при 22° в хлороформе, ацетоне и дихлорэтане и рассчитывали при помощи соответствующих формул [6]. Следует отметить, что во всех трех растворителях были получены практически одинаковые величины молекулярных весов.

Некоторые обобщенные данные по составу и свойствам привитых сополимеров крахмала и метилметакрилата (MMA) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты полимеризации ММА на озонированном крахмале

№ опыта	Исходное соотношение крахмала : ММА	Содержание ПММА в привитых сополимерах, %	Мол. вес привитых ветвей ПММА	Мол. вес гомополимера ПММА
1	1 : 2,25	88	80 000	78 000
2	1 : 2,7 (амилоза)	80	—	—
3	1 : 9	92	—	—
4	1 : 9	85	100 000	93 000
5	1 : 9	88	—	—
6	1 : 18	80	90 000	—

С целью изучения характера упаковки в привитых сополимерах нами были измерены плотности обоих отдельных полимеров и продуктов привитой полимеризации. Плотности определялись методом градиентных труб при 30° [7] с использованием в качестве рабочих жидкостей растворов юодистого калия, а градуировочных жидкостей — смесей хлорбензола с четыреххлористым углеродом. Образцы полимеров готовились в виде иленок, спрессованных при температуре 150 — 180° и давлении 150 атм. Результаты определения плотностей ряда полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность отдельных компонентов и привитых сополимеров

Образец	Содержание ПММА, %	Плотность
ПММА	100	1,266
Привитый сополимер	85	1,280
То же	80	1,390
Крахмал	0	1,500

метакрилата (ПММА) при содержании его в привитом сополимере 85%.

Как и в случае системы озонированный крахмал — стирол [1], в результате полимеризации метилметакрилата получались чрезвычайно стабильные суспензии привитого сополимера и гомополимера — ПММА в воде. Устойчивость таких систем связана с дифильной природой привитого сополимера крахмал — метилметакрилат, являющегося, как и привитый сополимер крахмал — стирол [1], хорошим эмульгатором. Существование после полимеризации двух различных по внешнему виду, но одинаковых по свойствам, продуктов полимеризации — твердого осадка и молочноподобного раствора — обусловлено тем, что процесс прививки полиметилметакрилата протекает как в водной фазе за счет растворенного в воде крахмала, так и в твердой фазе за счет нерастворившегося крахмала.

Следует отметить, что при озонировании крахмала в водной суспензии имеет место некоторая его деструкция (вязкость нагретого раствора крахмала уменьшается в 2,5—3 раза после озонирования), в силу чего растворимость крахмала в воде при комнатной температуре возрастает.

Прививка полиметилметакрилата к крахмалу, находящемуся в растворенном состоянии, и приводит к получению весьма устойчивой суспензии, выделить из которой в ряде случаев привитый сополимер оказывается возможным только после полного испарения дисперсионной среды.

Несмотря на различные исходные соотношения озонированного крахмала и мономера, конечные продукты полимеризации, выделенные как из

упаковки в привитых сополимерах, отличаются от исходных полимеров по плотности и молекулярной массе.

Как следует из данных этой таблицы, при прививке метилметакрилата на крахмале происходит постепенное разрыхление упаковки цепей крахмала и переход к плотности, приближающейся к таковой для чистого полиметилметакрилата (ПММА).

При прививке метилметакрилата на крахмале происходит постепенное разрыхление упаковки цепей крахмала и переход к плотности, приближающейся к таковой для чистого полиметилметакрилата (ПММА).

К статье В. А. Каргина и др.

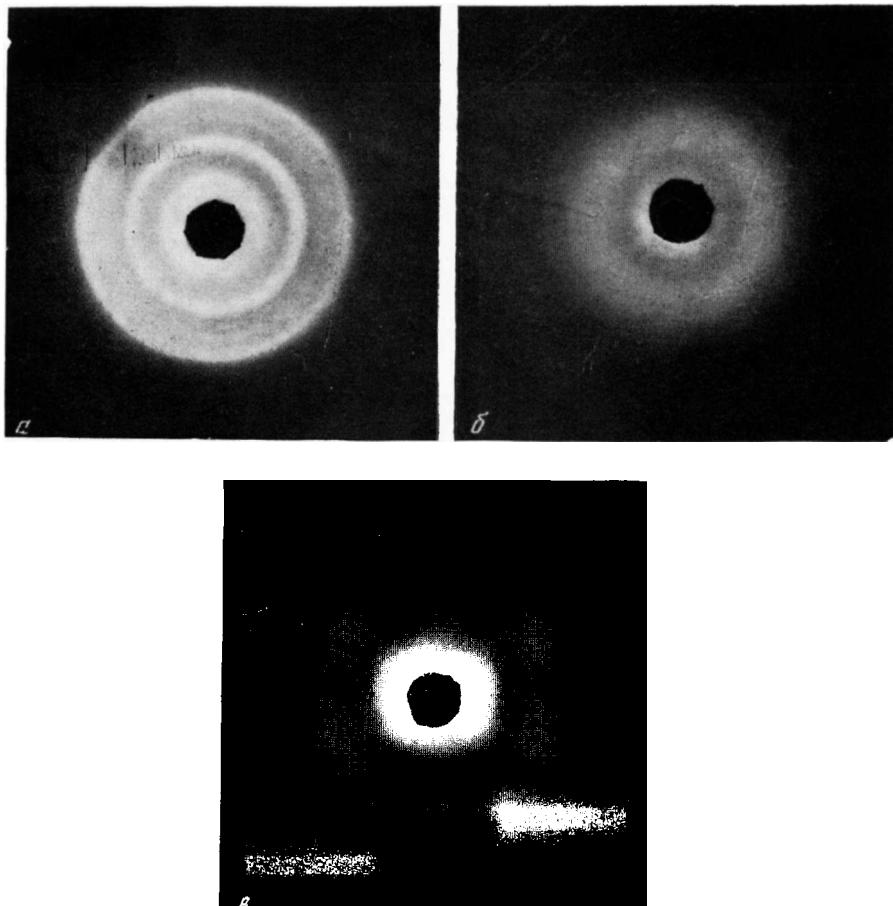


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* — амилоза; *б* — привитый сополимер амилозы и ММА (80% ПММА); *в* — полиметилметакрилат

К статье В. Д. Мусеева и др.

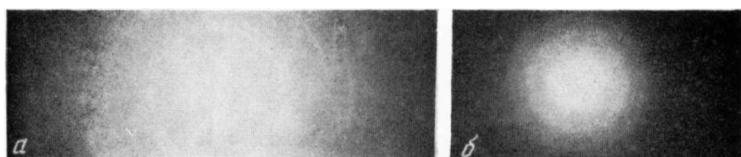


Рис. 3. Электронограммы полипропилена исходного (*а*) и частично деструктированного при $T=360^\circ$ (*б*)

твердой, так и из жидкой фазы, имели очень близкий количественный состав — 80—90% полиметилметакрилата и 10—20% крахмала (табл. 1). Это связано, по-видимому, с одинаковыми условиями озонирования крахмала и почти неизменным количеством реакционных центров, на которых происходит полимеризация мономера.

Изучение термомеханических свойств привитых сополимеров, проведенное на динамометрических весах [8], показывает, что все исследованные образцы имеют практически одну и ту же температуру стеклования, совпадающую с таковой для чистого полиметилметакрилата (100—110°).

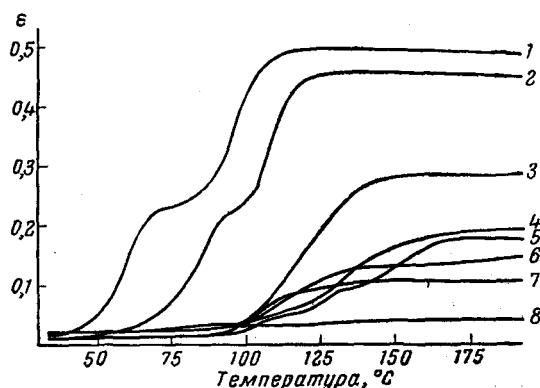


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры

1, 2 — привитые сополимеры крахмала и метилметакрилата (ММА), пластифицированные мономером и содержащие соответственно 92 и 80% ПММА; 3 — привитый сополимер амилозы и MMA (80% ПММА); 4, 5 — привитые сополимеры крахмала и MMA (88% ПММА), выделенные соответственно из жидкой и твердой фаз; 6 — полиметилметакрилат; 7 — привитый сополимер крахмала и MMA (80% ПММА); 8 — крахмал

Как и в случае привитых сополимеров крахмала и стирола [1], температура стеклования таких систем задается наиболее низко размягчающимся компонентом — в данном случае полиметилметакрилатом, что ведет в общем к реализации высокоэластического состояния для сополимера, содержащего жесткие цепочки крахмала.

Кривые 1 и 2 рис. 1 отвечают привитым сополимерам, пластифицированным мономером, находящимся в продукте из-за недостаточно тщательного высушивания. После высушивания в вакууме эти образцы имели ту же температуру размягчения, что и остальные привитые сополимеры.

Таким образом в термомеханических свойствах привитых сополимеров снова проявляются свойства индивидуальных компонентов, тогда как растворимость таких систем с участками цепей различной полярности не является аддитивной по отношению к растворимости отдельных компонентов. Привитые сополимеры крахмала и метилметакрилата даже при содержании 92% полиметилметакрилата не растворяются, например, в дихлорэтане — хорошем растворителе для полиметилметакрилата, а лишь слегка набухают в нем. Отметим, что аналогично ведут себя и привитые сополимеры крахмала и стирола [1], а также полистирола и акриловой кислоты [4].

Интересные результаты были получены при изучении структуры привитых сополимеров амилозы и полиметилметакрилата. На рис. 2 приведены рентгенограммы чистой амилозы (а), привитого сополимера, содержащего 80% полиметилметакрилата (б), и гомополимера метилметакрилата (в). Образец привитого сополимера был получен целиком при полимеризации метилметакрилата на растворенной в воде части озонированной амилозы. (Отметим, что озонирование и последующая полимеризация

метилметакрилата на амилозе протекают почти в таких же условиях и с такими же выходами, как и в случае нефракционированного крахмала; однако рентгенограмма привитого сополимера на основе крахмала и метилметакрилата при 80%-ном содержании последнего практически не отличается от таковой для полиметилметакрилата.) Из рис. 2 видно, что даже при 80% содержания полиметилметакрилата привитый сополимер, тщательно отмытый от амилозы и гомополимера, обладает вполне упорядоченной структурой. Из рис. 2,а и б следует, что резкие интерференционные кольца, характерные для кристаллической структуры амилозы, при прививке метилметакрилата лишь несколько расширились, сохранив свою четкую форму. Кроме того, сохранились тонкие внешние кольца, характерные для малых периодов идентичности и связанные с близким трехмерным порядком в структуре амилозы.

Такая упорядоченность в структуре привитых сополимеров могла возникнуть в принципе по двум причинам. Во-первых, в результате сохранения уже имевшейся ранее упорядоченности в структуре амилозы так, что прививка метилметакрилата нарушила лишь дальний порядок в структуре, не затронув отдельные микроучастки цепей амилозы, представляющие собой небольшие кристаллические образования. Во-вторых, такая упорядоченность могла возникнуть в результате отбора каких-то структурных форм в процессе привитой полимеризации и самопроизвольной агрегации участков цепей одинаковой химической природы.

В первом случае следует допустить, что амилоза в момент полимеризации метилметакрилата уже находилась в упорядоченном состоянии. Если учесть, что процесс полимеризации происходил в водном растворе амилозы, то такие образования кристаллического типа должны были существовать в растворе и при прививке полиметилметакрилата фиксироваться в виде упорядоченной частицы амилозы, окруженной химически связанными с ней цепями полиметилметакрилата, находящимися в глобулированной форме. В таком случае упорядоченная структура привитого сополимера амилозы и метилметакрилата отвечает неравновесному состоянию амилозы, не успевшей до полимеризации полностью раствориться в воде. С другой стороны,— это могут быть устойчивые микроагрегаты, упорядоченные вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия жестких цепочек амилозы в сравнительно концентрированном 0,5%-ном водном растворе. Заметим, что для получения структурной картины типа изображенной на рис. 2,б достаточно наличия областей трехмерной упорядоченности амилозы размером в несколько десятков ангстрем.

Во втором случае порядок в расположении цепей привитых сополимеров амилозы и метилметакрилата носит равновесный характер и отвечает самопроизвольному отбору участков цепей одинаковой химической природы и агрегации их в микрообласти трехмерной упорядоченности непосредственно в процессе полимеризации метилметакрилата и образования устойчивой, коллоидного типа супензии привитого сополимера. Не исключена также возможность определенной направленности прививки полиметилметакрилатных цепей из-за влияния ранее привитых макромолекул на последующие элементарные акты полимеризации.

Чем именно обусловлено наличие структурной упорядоченности в данном случае, пока еще сказать трудно. Заметим только, что отчасти сходные структурные картины были отмечены в литературе [9]. Во всяком случае, заслуживает внимания факт наличия в сополимере структурной упорядоченности, свойственной одному из компонентов привитого сополимера, при содержании другого аморфного компонента до 80%. При обычной сополимеризации двух мономеров, из которых один способен к кристаллизации, в условиях содержания 80% аморфного полимера структурная картина такого рода не может сохраняться из-за частого разбавления участков, способных к кристаллизации, звеньями другой химической природы.

Изложенное приводит к необходимости выяснения молекулярной структуры привитых сополимеров и характера агрегации и взаимного расположения в них участков цепей одинаковой химической природы как в конденсированном состоянии, так и в растворе. В первую очередь для этого следует привлечь электрономикроскопический и электронографический методы исследования. По-видимому, в привитых и блок-сополимерах явления агрегации отдельных цепей и участков одинаковой химической природы должны быть выражены более отчетливо, чем в обычных полимерах и сополимерах.

Выводы

1. Озонированием крахмала и последующей полимеризацией метилметакрилата получены привитые сополимеры крахмала и метилметакрилата, содержащие 80—90% полиметилметакрилата. Показано, что температура стеклования привитых сополимеров крахмала и метилметакрилата определяется температурой стеклования полиметилметакрилата.

2. В привитых сополимерах амилозы и метилметакрилата, содержащих 80% полиметилметакрилата, возможно сохранение структурной упорядоченности, характерной для одного из компонентов — кристаллической амилозы.

В привитых сополимерах такого типа структурные и термомеханические свойства суммируются из свойств отдельных компонентов, тогда как растворимость этих систем заметно ухудшается.

Химический факультет МГУ
Кафедра высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию
22 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
2. В. А. Каргин, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
4. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 1101, 1959.
5. Haworth, Peat, Sargott, Nature, 57, 19, 1946.
6. В. В. Коршак, Химия высокомол. соединений, Изд. АН СССР, 1953.
7. R. F. Boyer, R. S. Spence, R. M. Wiley, J. Polymer. Sci., 1, 249, 1946.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. хим., 23, 530, 1949.
9. H. C. Haas, S. J. Cohen, A. C. Ogleby, E. R. Carlin, J. Polymer. Sci., 15, 427, 1955.

SOME PROPERTIES OF STARCH AND METHYLMETHACRYLATE GRAFT COPOLYMERS

V. A. Kargin, N. A. Plate, E. P. Rehbinder

Summary

On ozonizing starch and amylose with subsequent polymerization of methylmethacrylate, graft starch and methylmethacrylate and amylose and methylmethacrylate copolymers are formed containing 80—90% polymethylmethacrylate. The glass temperature of such systems is determined by the glass temperature of polymethylmethacrylate.

In amylose—methylmethacrylate, graft copolymers containing 80% polymethylmethacrylate the structural ordering of one of the components, amylose, may be rested.