

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Том I*

*№ 10*

*1959*

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

### XVIII. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ИЗ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И СМЕШАННЫХ СЛОЖНЫХ ПОЛИЭФИРОВ

*Г. С. Колесников, Цэн Хань-мин*

Ранее [1] нами впервые было показано, что для получения привитых сополимеров может быть использована реакция переэтерификации между карбоцепным полиэфиром (полиметилметакрилат) и сложными полиэфирами (полиэтилензелаинат, полиэтиленсебацинат). Было установлено, что в результате прививки кристаллических сложных полиэфиров к аморфному карбоцепному полиэфиру образуются привитые сополимеры кристаллической структуры, обладающие высокой температурой течения.

Мы распространяли эту реакцию получения привитых сополимеров на другие сложные полиэфиры с целью выяснения влияния строения прививаемого полиэфира на свойства привитого сополимера. Интересно было выяснить, какова будет структура привитых сополимеров, для синтеза которых были использованы смешанные сложные полиэфиры с меньшей кристалличностью, чем однородные сложные полиэфиры и полиэфиры, совсем не обладающие кристалличностью.

Были получены привитые сополимеры из равновесовых количеств полиметилметакрилата (ПММА) и смешанных сложных полиэфиров, синтезированных из этиленгликоля и смеси адипиновой, азелаиновой и себациновой кислот, взятых в соотношении 1 : 1 : 1 (полиэфир I); из этиленгликоля и смеси азелаиновой и себациновой кислот (1 : 1) (полиэфир II); из этиленгликоля и смеси адипиновой и азелаиновой кислот (1 : 1) (полиэфир III). Данные, полученные в результате прививки смешанных сложных полиэфиров к полиметилметакрилату, приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Привитые сополимеры, полученные из полиметилметакрилата и смешанных сложных полиэфиров**

Привитый сополимер из ПММА и полиэфиров	Выход сополимера от общего количества исходных веществ, вес. %	Привес к исходному ПММА, вес. %	Элементарный состав, %		Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в хлорбензоле	Структура
			C	H		
Полиэфира I	62,7	25,5	59,84	8,06	2,28	Газокристаллическая
То же II	66,5	33,0	60,60	8,22	2,06	То же
» » III	67,7	35,3	59,37	7,69	2,22	Аморфная

На рис. 1,а приведены термомеханические кривые исходного смешанного сложного полиэфира I, ПММА и полученного привитого сополимера. Из рис. 1,а видно, что этот привитый сополимер дает термомеханическую кривую, отличающуюся от термомеханических кривых как привитого

сополимера с резко выраженной кристаллической структурой [1], так и аморфного привитого сополимера (рис. 1, б). Термомеханическая кривая привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира I, занимает промежуточное состояние между термомеханическими кривыми кристаллического и аморфного сополимеров. Отсюда ясно, что этот привитый сополимер не является ни кристаллическим, ни аморфным, а обладает

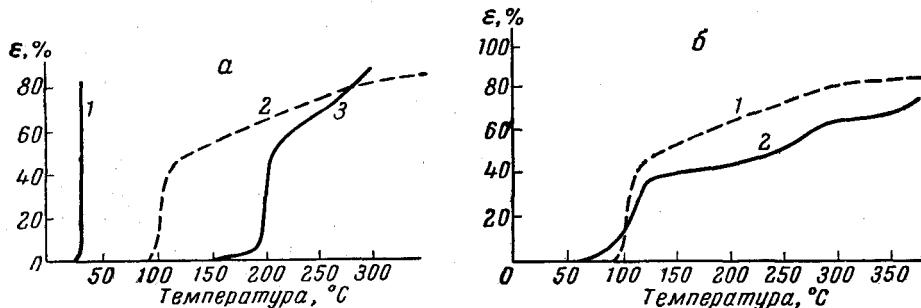


Рис. 1. Термомеханические кривые:

*a* — 1 — полиэфира I; 2 — ПММА; 3 — привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира I; *б* — 1 — ПММА; 2 — привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира III

свойствами, присущими как кристаллическому, так и аморфному сополимерам. Рентгеноструктурное исследование показало, что этот привитый сополимер имеет структуру с отчетливо выраженными пачками и с хорошей упорядоченностью внутри пачек; по-видимому, он имеет газокристаллическую структуру [2] (рис. 2, а). Следует отметить, что исходный полиэфир I имеет кристаллическую структуру (рис. 2, б).

Аналогичную рентгенограмму дает привитый сополимер, полученный из ПММА и полиэфира II, имеющего кристаллическое строение (рис. 3, а и б). И в этом случае имеет место образование привитого сополимера газокристаллической структуры.

На рис. 1, б приведены термомеханические кривые ПММА и привитого сополимера, полученного из ПММА и аморфного полиэфира III. Из этого рисунка видно, что прививка аморфного сложного полиэфира к аморфному карбоцепному полиэфиру приводит к образованию аморфного привитого сополимера, температура стеклования ( $T_c$ ) которого ниже  $T_c$  ПММА и выше  $T_c$  смешанного сложного полиэфира, являющегося маслоподобным веществом.

Рентгеноструктурное исследование (рис. 4) подтвердило, что этот привитый сополимер является аморфным.

Сравнение характеристических вязкостей полученных привитых сополимеров и исходных веществ (ПММА и полиэфиры I, II и III) показало, что привитые сополимеры обладают более высокой характеристической вязкостью, чем полиэфиры I, II и III, и более низкой, чем ПММА (табл. 2). Характеристические вязкости определяли по результатам измерения вязкости растворов полимеров в хлорбензоле при  $20 \pm 0,02^\circ$ .

Для двух привитых сополимеров были определены прочность на разрыв и разрывное удлинение при  $20^\circ$  на образцах пленок, полученных прессованием порошкообразных привитых сополимеров при  $\sim 400^\circ$  на воздухе.

Таблица 2

Характеристические вязкости привитых сополимеров и исходных веществ

Полимер	[ $\eta$ ]
ПММА	4,2
Полиэфир I	0,13
То же II	0,12
» » III	0,14
Привитый сополимер из ПММА и:	
полиэфира I	3,1
То же II	3,0
» » III	2,9

Интересно отметить, что при таком прессовании не наблюдается визуально заметного окисления или разложения привитого сополимера. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 5; для сравнения приведены соответствующие свойства ПММА.

Таблица 3  
Механические свойства ПММА и привитых сополимеров

Полимер	$\sigma, \text{ кг/см}^2$	$\epsilon, \%$
ПММА	633	6
Привитый сополимер из ПММА и:		
Полиэфира I	188	60
То же III	210	95

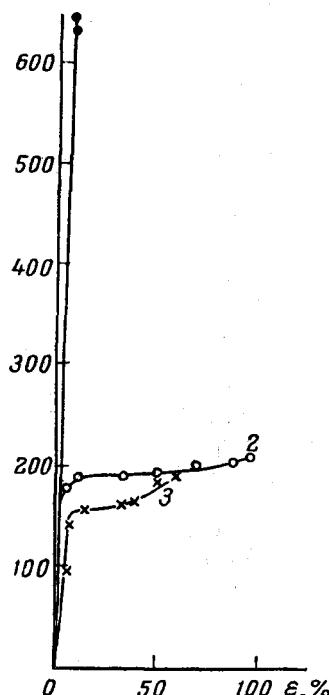
разом, прививка сложных полиэфиров к карбоцепным полиэфирам является методом пластификации последних.

### Экспериментальная часть

Для получения привитых сополимеров ПММА и смешанный сложный полиэфир растворяли в хлорбензоле, прибавляли несколько капель концентрированной соляной кислоты и смесь нагревали в трехгорлой колбе, снабженной дефлегматром, термометром и трубкой для ввода азота, при  $125^\circ$  в течение 25 час. в атмосфере азота. Охлажденную реакционную смесь в течение 3—4 час. вносили при энергичном перемешивании в 10-кратный объем метилового спирта; на другой день отфильтровывали выпавший осадок, промывали метиловым спиртом и сушили в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса. Для полной очистки от непрореагировавшего смешанного сложного полиэфира продукт реакции нагревали несколько часов в большом объеме этилового спирта ( $\sim 40$ —100 мл спирта на 1 г продукта), количество которого зависит от растворимости исходного смешанного сложного полиэфира в спирте. После охлаждения отфильтровывали выпавший привитый сополимер, промывали несколько раз холодным

Рис. 5. Механические свойства ПММА и привитых сополимеров

1 — ПММА; 2 — привитый сополимер из ПММА и полиэфира I; 3 — то же из ПММА и полиэфира III



спиртом и сушили в вакууме при  $50^\circ$  до постоянного веса. Полная растворимость полученного привитого сополимера в теплом ( $40$ — $50^\circ$ ) этиловом спирте указывает на отсутствие в нем непрореагировавшего ПММА.

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. Л. Слонимскому и А. И. Китайгородскому и их сотрудникам за определение термомеханических и механических свойств и за рентгеноструктурное исследование полученных привитых сополимеров.

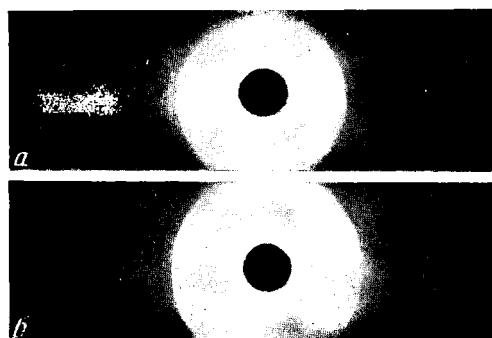


Рис. 2. Рентгенограммы: *a* — привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира I; *b* — полиэфира I

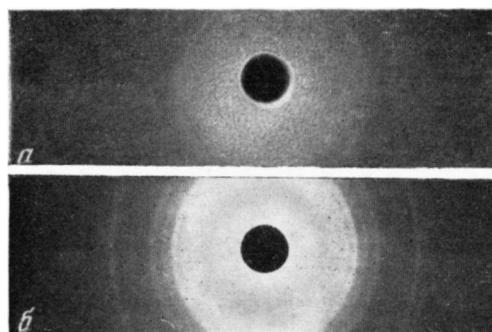


Рис. 3. Рентгенограммы: *a* — привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира II; *b* — полиэфира II

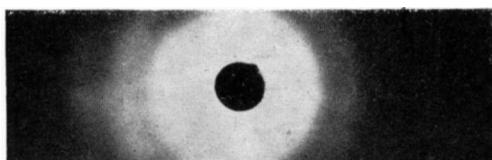


Рис. 4. Рентгенограмма привитого сополимера, полученного из ПММА и полиэфира III

### **Выводы**

Получены привитые сополимеры из полиметилметакрилата и смешанных сложных полиэфиров и изучено влияние структуры прививаемых сложных полиэфиров на структуру и свойства полученных привитых сополимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1959

### **ЛИТЕРАТУРА**

- Г. С. К о л е с н и к о в, Ц з э н Х а нь-м и н, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1336; Acta Chimica Sinica, 25, 126, 1959.
- А. И. К и т а й г о р о д с к и й, Докл. АН СССР, 124, 861, 1959.

### **CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XVIII. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS FROM POLYMETHYLMETHACRYLATE AND MIXED POLYESTERS**

*H. S. Kolesnikov, Tsen Han-Min*

#### **S u m m a r y**

Graft copolymers have been prepared by the interaction in chlorobenzene of polymethylmethacrylate and mixed polyesters and their properties have been investigated. Graft copolymers from polymethylmethacrylate and mixed crystalline polyesters possess a quasi-crystalline structure. The grafting of an amorphous polyester to polymethylmethacrylate leads to the formation of an amorphous graft copolymer.