

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XIX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ПОЛИЭТИЛЕНСЕБАЦИНАТА*Г. С. Колесников, Цэн Хань-мин*

Ранее [1, 2] нами было показано, что, используя реакцию переэтерификации, можно получить привитые сополимеры из полиметилметакрилата и сложных гетероцепочных полиэфиров, в частности из полиэтиленсебацината. Реакция между полиметилметакрилатом (ПММА) и полиэтиленсебацинатом (ПЭС) в присутствии кислого катализатора была изучена нами более подробно, и результаты этого исследования излагаются в настоящей статье. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [1].

В первой серии опытов мы попытались выяснить влияние содержания ПЭС в исходной смеси реагирующих веществ на выход и свойства привитого сополимера. Реакцию проводили в хлорбензоле при 125° в течение 25 часов. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость свойств привитых сополимеров от состава исходной смеси ПММА и ПЭС

Содержание в исходной смеси, вес. %		Выход сополимера, вес. % от общего количества исходных веществ	Привес, вес. % от взятого ПММА	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в хлорбензоле при 20°	Структура
ПММА	ПЭС				
0,0	100,0	—	—	0,091	Кристаллическая
50,0	50,0	89,7	79,5	1,00	То же
58,8	41,2	88,8	51,0	1,35	Полукристаллическая
71,4	28,6	90,5	26,7	1,97	То же
83,3	16,7	90,8	9,0	2,56	» »
100,0	0,0	—	—	3,58	Аморфная

Из табл. 1 и рис. 1 видно, что степень использования ПЭС в реакции переэтерификации, приводящей к образованию привитого сополимера, возрастает по мере увеличения содержания ПЭС в исходной смеси веществ; в то же время выход привитого сополимера практически не зависит от соотношения исходных веществ. Было найдено, что во всех случаях в реакцию переэтерификации вступает весь взятый ПММА, в то время как всегда остается часть ПЭС, не вступившего в реакцию. На рис. 2 показана зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов привитых сополимеров в хлорбензоле от содержания ПЭС в исходной смеси реагентов, т. е. от степени разветвленности привитого сополимера. Увеличение числа привитых цепей ПЭС приводит к понижению удельной вязкости; ниже мы попытаемся дать истолкование этому факту.

Для всех полученных привитых сополимеров были сняты рентгенограммы (рис. 3) и было найдено, что привитый сополимер, полученный из равновесовых количеств ПММА и ПЭС, имеет кристаллическую структуру; уменьшение содержания ПЭС в исходной смеси веществ привело к образованию сополимеров, содержащих и кристаллическую, и аморфную структуру и являющихся двухфазными системами. Для полученных привитых

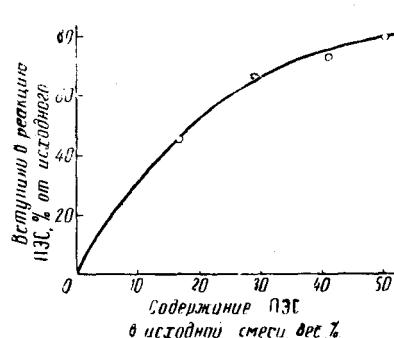


Рис. 1

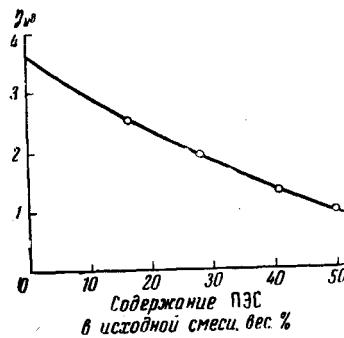


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени использования ПЭС от содержания ПЭС в исходной смеси

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ных растворов привитых сополимеров от содержания ПЭС в исходной смеси

сополимеров были сняты термомеханические кривые (рис. 4); для сравнения на рис. 4 приведены термомеханические кривые ПЭС и привитого сополимера, полученного при содержании ПЭС в исходной смеси, равном 3,33 вес. % [1]. Из рис. 4 видно, что при малом содержании ПЭС в исходной смеси реагирующих веществ образуется привитый сополимер, дающий термомеханическую кривую, характерную для аморфных полимеров (1). В этом привитом сополимере преобладает, по-видимому, аморфная фаза, хотя рентгеноструктурный анализ обнаруживает также наличие кристаллической фазы. Увеличение содержания ПЭС в исходной смеси до 28,6 вес. % хотя и приводит к сдвигу термомеханической кривой (2) привитого сополимера в сторону более высоких температур, но мало изменяет характер термомеханической кривой.

Можно отметить появление прямолинейного участка на этой кривой и рассматривать его как следствие большего содержания кристаллической фазы по сравнению с предыдущим привитым сополимером. Повышение содержания ПЭС в исходной смеси до 33,3 вес. % [1] приводит к тому, что термомеханическая кривая (3) резко изменяется и начинает приближаться по своему внешнему виду к термомеханическим кривым, характерным для полимеров с высоким содержанием кристаллической фазы. Дальнейшее увеличение содержания ПЭС в исходной смеси приводит к тому, что термомеханическая кривая

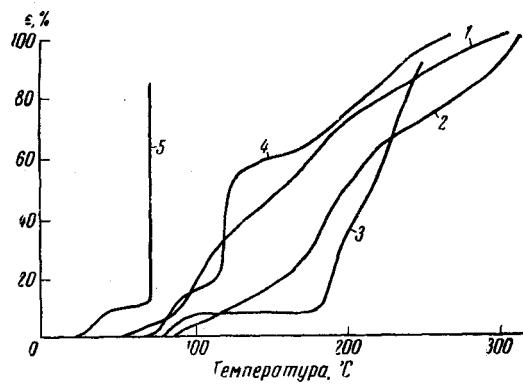


Рис. 4. Термомеханические свойства привитых сополимеров

1 — содержание ПЭС в исходной смеси 16,7 вес. %;
2 — 28,6 вес. %, 3 — 33,3 вес. % [1]; 4 — 50 вес. %;
5 — ПЭС

молинейного участка на этой кривой и рассматривать его как следствие большего содержания кристаллической фазы по сравнению с предыдущим привитым сополимером. Повышение содержания ПЭС в исходной смеси до 33,3 вес. % [1] приводит к тому, что термомеханическая кривая (3) резко изменяется и начинает приближаться по своему внешнему виду к термомеханическим кривым, характерным для полимеров с высоким содержанием кристаллической фазы. Дальнейшее увеличение содержания ПЭС в исходной смеси приводит к тому, что термомеханическая кривая

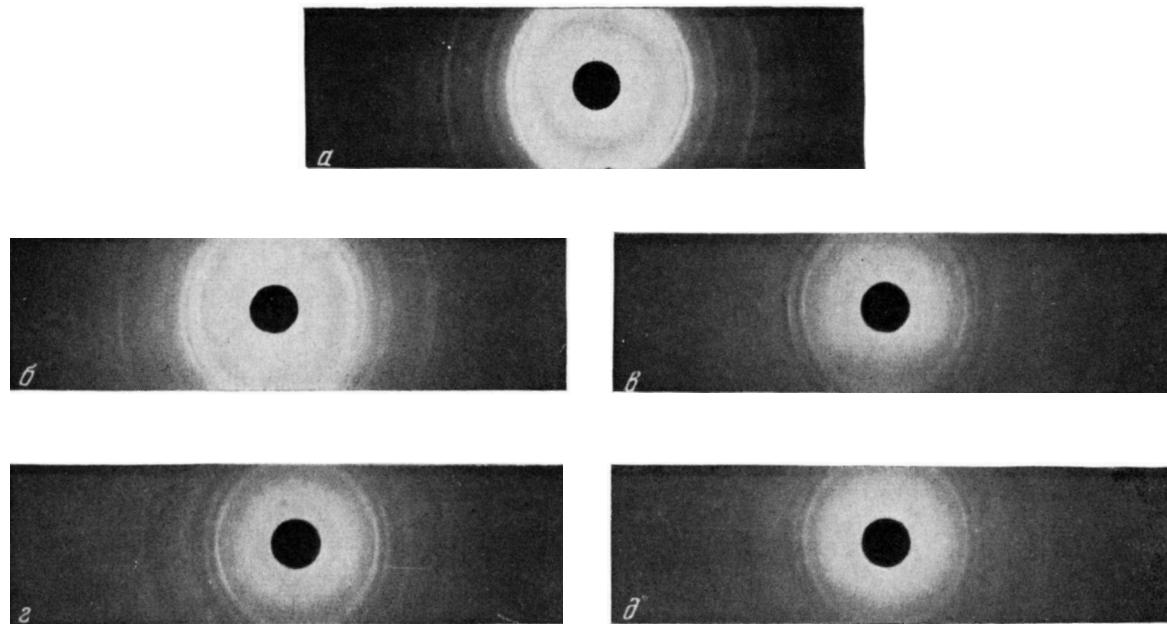


Рис. 3. Рентгенограммы:

a — полиэтиленсебацината; *б* — привитого сополимера, полученного при содержании ПЭС в исходной смеси, равном 50 вес.%; *в* — то же, 41,2 вес.%; *г* — то же, 28,6 вес.%; *д* — то же, 16,7 вес.%

сополимера (4) начинает приближаться по своей форме (в начальной части кривой) к термомеханической кривой ПЭС (5); это является следствием большого содержания привитых ветвей ПЭС. Характер термомеханической кривой этого сополимера после перехода от прямолинейного вертикального участка вновь к наклонному обусловлен термомеханическими свойствами основной полиметилметакрилатной цепи, так как боковые цепи ПЭС при высоких температурах (выше 130—140°) существуют в виде жидкой фазы, практически не оказывающей сопротивления приложенной нагрузке. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что привитый сополимер с наилучшими термомеханическими свойствами может быть получен при оптимальном соотношении реагирующих веществ (ПММА и ПЭС) и отклонение от этого соотношения будет приводить к ухудшению термомеханических свойств привитых сополимеров, полученных из данной пары исходных веществ.

Для полученных сополимеров были определены характеристические вязкости. Измерения проводили при $20 \pm 0,02^\circ$, время истечения растворов в вискозиметре было более 100 сек., что позволяло пренебречь влиянием скорости сдвига на величину характеристической вязкости. Полученные результаты приведены в табл. 2; в этой же таблице приведены значения константы Хаггинса [3, 4], вычисленные при помощи уравнения

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + K' [\eta]^2 c,$$

где K' — константа, зависящая от природы полимера и растворителя и не зависящая от молекулярного веса полимера.

Таблица 2

Характеристическая вязкость и константа Хаггинса привитых сополимеров

Содержание ПЭС в исходной смеси, вес. %	$[\eta]$	K'	Содержание ПЭС в исходной смеси, вес. %	$[\eta]$	K'
0,0	4,2	0,35	41,2	1,8	0,48
16,7	3,2	0,39	50,0	1,4	0,52
28,6	2,6	0,42	100,0	0,17	2,32

Из табл. 2 видно, что увеличение степени прививки приводит к понижению $[\eta]$ и к увеличению значений K' . Это может быть объяснено тем, что $[\eta]$ пропорциональна эффективному гидродинамическому объему молекулы в растворе, а этот объем, в свою очередь, пропорционален кубу линейного размера молекулы, беспорядочно свернутой в клубок [5—8]. В нашем случае взаимодействие цепей ПЭС, привитых к одной и той же молекуле ПММА, между собою приводит, по-видимому, к сворачиванию всей молекулы привитого сополимера в клубок, занимающий меньший объем, чем молекула ПММА. Чем больше привито боковых ПЭС, тем плотнее свертывается молекула привитого сополимера в клубок, тем меньше ее линейные размеры и тем меньше $[\eta]$. Одновременно с этим возрастает симметрия клубка, что находит свое отражение в увеличении значения K' (см. [9]).

Таким образом, увеличение значения K' может служить указанием на образование привитых сополимеров. В литературе отмечено, что разветвленные полимеры обладают более высокими значениями K' и меньшими

$[\eta]$ [10—14]. Это явление было отмечено и у синтетических привитых сополимеров [15, 16].

На рис. 5 представлена зависимость между K' и привесом, наблюдающимся при синтезе привитых сополимеров. Если принять в первом приближении, что степень прививки прямо пропорциональна привесу, наблюдающемуся в результате взаимодействия ПЭС и ПММА, то наибольшее изменение K' происходит при прививке первых боковых цепей; увеличение степени прививки увеличивает K' , но уже в меньшей степени. Действительно, отношение $\Delta K'/\Pi$ (Π —привес в вес. %) при привесе 9,0 вес. % равно 0,0044, а при привесе 79,5 вес. % эта величина равна 0,0021; это отношение при переходе от привеса, равного 51,0 вес. %, к привесу, равному 79,5 вес. %, еще меньше и равно 0,0014. С увеличением симметрии клубка молекулы привитого сополимера увеличение степени прививки все меньше и меньше будет влиять на симметрию клубка и тем самым на K' .

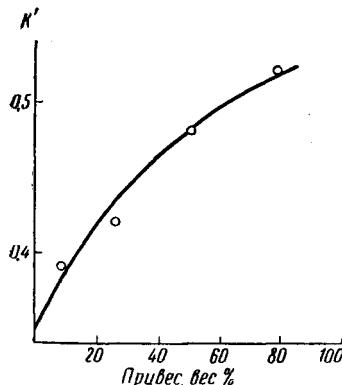


Рис. 5

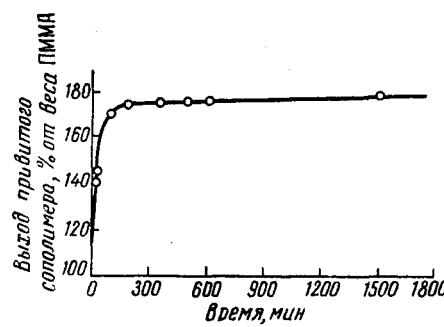


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость K' от степени прививки

Рис. 6. Влияние продолжительности реакции на выход привитого сополимера

Для того чтобы убедиться, что в ходе реакции ПЭС и ПММА в присутствии кислого катализатора не происходит деструкции и уменьшение $[\eta]$ не связано с изменением длины цепи карбоцепного сложного полиэфира, мы провели алкоголиз привитого сополимера, полученного из равновесовых количеств ПММА и ПЭС. Для этого смесь 0,5 г привитого сополимера и 50 мл метилового спирта нагревали до кипения и прибавляли по каплям хлорбензол до полного растворения привитого сополимера и образования прозрачного раствора, на что пошло около 20 мл хлорбензола. К раствору прибавляли 10—15 капель концентрированной соляной кислоты (до pH-1) и кипятили с обратным холодильником 22 часа. После охлаждения отфильтровывали выпавший ПММА, очищали переосаждением метиловым спиртом из раствора в хлорбензоле и сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Выход ПММА был равен 44 вес. % от исходного привитого сополимера, регенерация ПММА составляла 79 %. Анализ показал, что полученный продукт является ПММА.

Найдено %: C 59,94; H 7,99.
 $C_6H_8O_2$. Вычислено %: C 59,97; H 8,05.

Характеристическая вязкость регенерированного ПММА оказалась равной 3,9 и мало отличалась от $[\eta]$ исходного ПММА ($[\eta] = 4,2$). K' регенерированного ПММА оказалась равной 0,381 (K' исходного ПММА 0,351). Нагревание раствора исходного ПММА в хлорбензоле в присутствии соляной кислоты (в качестве катализатора) при 125° в течение 25 час.

в токе азота практически не изменило ни $[\eta]$, ни K' полиметилметакрилата, которые оказались равными 4,1 и 0,356, соответственно. Возврат ПММА был количественным. Таким образом, в условиях проведения прививки не происходит таких изменений ПММА, которые могли бы сказаться на свойствах привитого сополимера.

Во второй серии опытов мы попытались выяснить, как влияет продолжительность реакции на выход привитого сополимера. Реакцию проводили в хлорбензоле при 125° в присутствии концентрированной соляной кислоты в токе азота; весовое соотношение ПММА и ПЭС было равно 1 : 1. Полученные результаты представлены на рис. 6, из которого видно, что ПММА и ПЭС реагируют при этих условиях с большой скоростью и за первые 1,5 часа выход привитого сополимера достигает 172 % от веса исходного ПММА. Дальнейшее увеличение продолжительности реакции незначительно повышало выход привитого сополимера; через 10 час. он составлял 177 %, а через 25 час. — 179,5 % от веса исходного ПММА. Понижение температуры до 110 и 93° уменьшало скорость реакции, но незначительно, и через 1,5 часа выходы привитого сополимера составляли 168 и 164 % от веса ПММА, соответственно. Рентгеноструктурное исследование привитого сополимера, полученного при продолжительности реакции 10 час., показало, что он является кристаллическим с низкой степенью порядка кристаллитов.

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

Выводы

- Выяснено влияние соотношения реагирующих веществ при взаимодействии полиэтиленсебацината и полиметилметакрилата на выход и свойства образующегося привитого сополимера.

- Показано, что в результате метанолиза полученный привитый сополимер превращается в полиметилметакрилат.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1336; *Acta chimica sinica*, 25, 124, 1959.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1574, 1959.
- M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
- D. J. Mead, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 64, 277, 1942.
- P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
- P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
- P. J. Flory, T. G. Fox, J. Polymer Sci., 5, 745, 1950; J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
- J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
- R. Simha, J. Res. Nat. Bur. Standards, 42, 409, 1949.
- R. Speiser, R. T. Whittenberger, J. Chem. Phys., 13, 349, 1945.
- C. J. Walker, C. A. Winkler, Canad. J. Res., R28, 298, 1950.
- J. A. Manson, L. H. Cragg, Canad. J. Chem., 30, 482, 1952.
- L. H. Cragg, J. A. Manson, J. Polymer Sci., 9, 265, 1952.
- G. Meyerhoff, M. Cantow, J. Polymer Sci., 34, 503, 1959.
- G. Smets, N. Claeson, J. Polymer Sci., 8, 289, 1952.
- H. W. Melvill, G. W. Jounson, J. Chem. Soc., 1950, 1613.

**CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XIX. THE INTERACTION
OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYETHYLENESEBACATE*****H. S. Kolesnikov, Tsen Khan'-Min*****S u m m a r y**

The effect of the ratio of polyethylenesebacate and polymethylmethacrylate on the yield and properties of the graft copolymer formed has been investigated. The fall in the intrinsic viscosity observed with increasing degree of grafting has been shown not to be the result of degradation of the polymethylmethacrylate chain, the graft copolymer being converted to the original polymethylmethacrylate by methanolysis in the presence of hydrochloric acid.