

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1960

О НОВОМ МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

*А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский,
В. А. Каргин*

Известные в настоящее время методы получения привитых и блок-сополимеров основаны на полимеризации мономера в присутствии активированного полимера или на механо-химических превращениях высокомолекулярных соединений. Получение привитых и блок-сополимеров по первому способу осуществляется путем полимеризации мономера, в котором полимер растворен или находится в набухшем состоянии (реакция передачи цепи) [1, 2], полимеризации мономера в присутствии полимера, имеющего перекисные или гидроперекисные группы и образующего в соответствующих условиях макрорадикалы или содержащего некоторое количество боковых винильных групп [3, 4]. Синтез блок-привитых сополимеров механо-химическим методом основан на образовании полимерных радикалов при механическом крекинге макромолекул, который проводится в среде инертного газа на специальном оборудовании [5, 6].

В основе получения привитых и блок-сополимеров путем полимеризации мономера в присутствии активированного полимера, а также механо-химическим методом лежат радикальные процессы, и поэтому для их осуществления решающее значение имеет отсутствие ингибирующих примесей, способныхdezактивировать радикалы. Наличие в полимере стабилизирующих добавок, которые, как правило, являются акцепторами радикалов, а также присутствие кислорода препятствует образованию блок-привитых сополимеров — полимеризация мономера может полностью ингибироваться, а при механо-химическом воздействии на смесь полимеров происходит процесс их механической деструкции с образованием смеси компонентов [7]. Поэтому для осуществления процесса блок-привитой сополимеризации применяют предварительно тщательно очищенные полимеры, и процесс проводят в условиях, исключающих влияние кислорода. Наряду с технологическими трудностями, которые возникают при осуществлении указанных требований, необходимо иметь в виду, что при переработке полимеров, освобожденных от стабилизирующих добавок, в ряде случаев резко ухудшаются их физико-механические свойства.

В связи с этим особый интерес представляет получение привитых и блок-сополимеров в условиях, при которых имеющиеся в исходных полимерах стабилизирующие добавки, а также кислород воздуха не оказывают влияния на процесс прививки. Такой процесс может быть осуществлен при образовании химической связи между макромолекулами разных полимеров за счет взаимодействия их функциональных групп. Из числа таких методов наиболее перспективны процессы, основанные на взаимодействии полимеров, содержащих эпоксидные или изоцианатные группы, с рядом полимерных или мономерных веществ, протекающим при относительно низких температурах без выделения побочных продуктов. В связи с этим представляет значительный интерес выяснить возможность осуществления привитой полимеризации при взаимодействии по-

лимеров, содержащих пиридиновые группы или аналогичные гетероциклические группировки, с галоидсодержащими полимерами. До последнего времени такой принцип получения привитых сополимеров не привлекал внимания исследователей. Вместе с тем большой материал химии гетероциклических соединений дает основание предполагать, что в этом случае могут образовываться мостичные связи пиридиневого типа аналогично тому, как это имеет место при взаимодействии азотсодержащих гетероциклических соединений с галоидалкилами [8]. Возможность осуществления этой реакции между макромолекулами полимеров исследовалась нами на поливинилхлориде (ПВХ) и метилвинилпиридиновых каучуках (СК МВП).

Экспериментальная часть

Стабилизированный ПВХ, имеющий абсолютную вязкость в дихлорэтане 1,6–1,8 *спуз*, вальцевали с метилвинилпиридиновым каучуком, содержащим 2–2,5% β-фенилнафтиламина, в течение 15–30 мин. при 165–170°. Для получения винипласта пакет из пластин вальцованного материала подвергали прессованию в течение 10–45 мин. при 170–175°.

Количество образующейся нерастворимой фракции определяли следующим образом: измельченный в виде крошки винипласт ставили на растворение в циклогексаноне при 70° на 100 час., после чего нерастворимую фракцию отделяли от раствора, тщательно промывали метиловым спиртом и сушили до постоянного веса. Растворимую фракцию осаждали из раствора трехкратным количеством метанола, тщательно промывали и сушили до постоянного веса.

Результаты и их обсуждение

Испытание материалов, полученных на основе композиции ПВХ с СК МВП, по основным физико-механическим характеристикам (удельная ударная вязкость, прочность на разрыв, относительное удлинение, твердость, модуль упругости и др.) показало, что введение метилвинилпиридинового эластомера резко повышает стойкость ПВХ к ударным нагрузкам. Удельная ударная вязкость винипласта из ПВХ равна 8,6 $\text{кГсм}/\text{см}^2$, а для композиции, содержащей 10% СК МВП, этот показатель равен 88 $\text{кГсм}/\text{см}^2$ (приведены данные для 4-мм образцов с надрезом).

На рис. 1, *a* приведены термомеханические кривые композиций ПВХ с различными количествами метилвинилпиридинового каучука (СК МВП-15А), полученного низкотемпературной сополимеризацией бутадиена с 2-метил-5-винилпиридином и содержащего 15% последнего, а на рис. 1, *b* — термомеханические кривые композиций ПВХ с 10% СК МВП, содержащих 15,25 и 40% 2-метил-5-винилпиридина. Как видно из рис. 1, *a*, термомеханическая кривая винипласта с 5% СК МВП-15А практически не отличается от соответствующей кривой для ПВХ. По мере увеличения содержания каучука текучесть композиции уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдается по мере увеличения содержания 2-метил-5-винилпиридина в каучуке при одинаковой дозировке каучуков. Характер термомеханических кривых указывает, что с увеличением содержания каучука или количества в нем 2-метил-5-винилпиридина возрастает доля нерастворимых структурированных фракций. Наличие таких фракций показано также при исследовании растворимости винипластов в циклогексаноне, который является наиболее удобным растворителем для этой цели. Измельченный в виде крошки винипласт, содержащий 10% СК МВП, нерастворим в циклогексаноне (количество нерастворимой фракции 8–12%), тогда как каучук и измельченный винипласт на основе только ПВХ растворимы в аналогичных условиях

в этом растворителе. Приведенные на рис. 1, *a* термомеханические кривые нерастворимых фракций подтверждают справедливость нашего заключения. Ниже приведены результаты анализа растворимой и нерастворимой фракций винипласта, состоящего из 90% ПВХ и 10% СК МВП-25, на содержание в них хлора и азота. По этим данным подсчитана относительная доля ПВХ и СК МВП в каждой фракции (содержание хлора в ПВХ — 56,4%; содержание азота по анализу в СК МВП-25 — 2,74%):

Нерастворимая фракция, %	Cl 21,9 ; N 1,68;	доля ПВХ 38,62; доля СК МВП-25 61,31
Растворимая фракция, %	Cl 52,14; N 0,22;	» ПВХ 91,96; » СК МВП-25 8,03

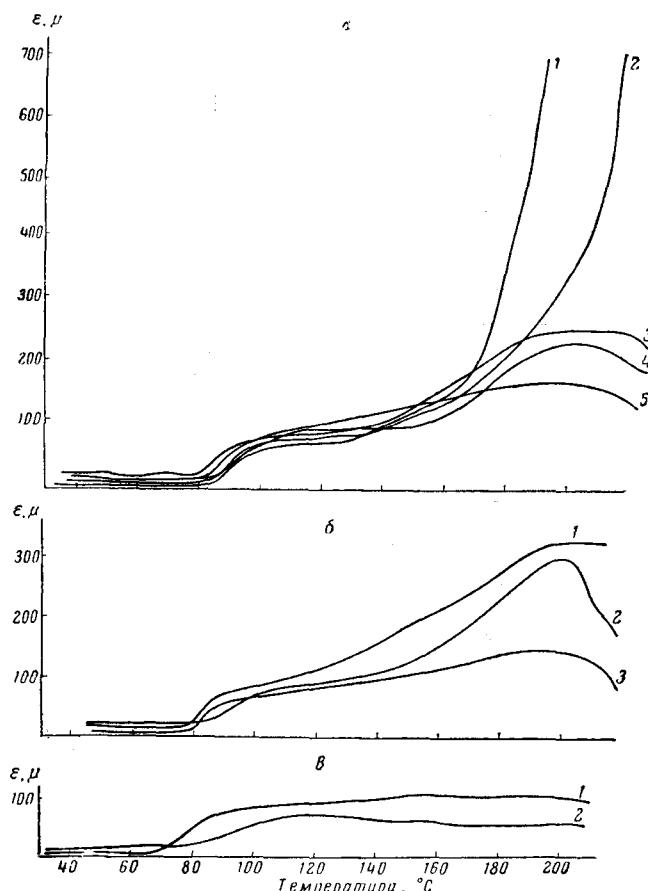


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры:
a — для винипластов на основе:

1 — ПВХ; 2 — ПВХ + 5% СК МВП-15А; 3 — ПВХ + 7,5% СК МВП-15А; 4 — ПВХ + 10% СК МВП-15А; 5 — ПВХ + 15% СК МВП-15А;

b — для винипластов на основе:

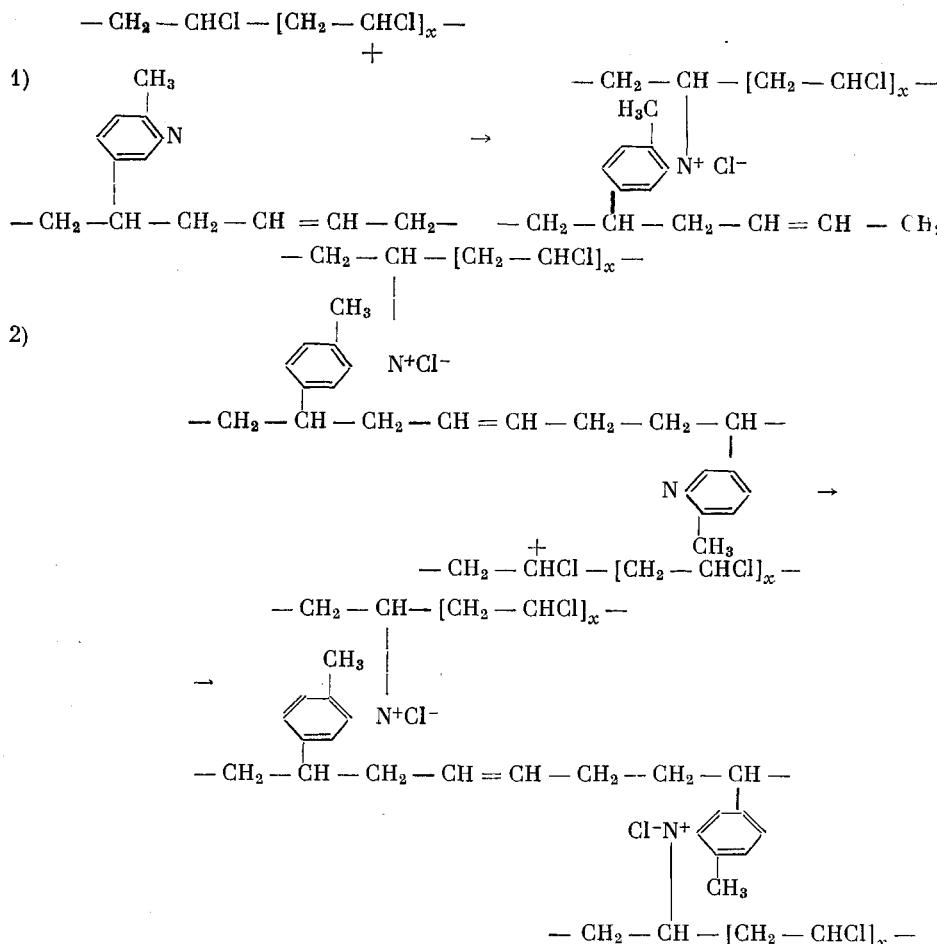
1 — ПВХ + 10% СК МВП-15; 2 — ПВХ + 10% СК МВП-25; 3 — ПВХ + 10% СК МВП-40

c — для нерастворимых фракций винипластов на основе:

1 — ПВХ + 10% СК МВП-15А; 2 — ПВХ + 10% СК МВП-25.

Наличие структурированных фракций могло быть вызвано образованием поперечных связей С — С между макромолекулами частично дегидрохлорированного ПВХ. Протеканию такого процесса может благо-

приятствовать повышенная температура переработки композиций и основной характер пиридинового кольца метилвинилпиридинового каучука. Однако высокое содержание каучука в нерастворимой фракции опровергает предположение об образовании трехмерных структур только из ПВХ и указывает на тот факт, что в состав трехмерных структур входят химически связанные между собой макромолекулы ПВХ и СК МВП. Процесс образования трехмерных структур может быть представлен следующими реакциями, протекающими последовательно в две стадии:



В первой стадии происходит взаимодействие атомов хлора ПВХ с атомом азота метилвинилпиридинового каучука с образованием разветвленных структур привитых сополимеров. Учитывая, что количество нерастворимой фракции в композиции ПВХ — СК МВП составляет 8—12%, можно считать, что основная часть каучука находится в композиции в виде привитого сополимера. Дальнейшее протекание реакции (стадия 2) за счет непрореагировавших функциональных групп разветвленных макромолекул приводит к образованию трехмерных структур.

Справедливость нашего заключения о том, что при совместной пластикации ПВХ с СК МВП образуются разветвленные структуры привитых сополимеров, содержащие пиридиневые группы, подтверждается рядом работ, указывающих, с одной стороны, на взаимодействие ПВХ с пиридином [9], а с другой — на взаимодействие метилвинилпиридиновых каучуков с низкомолекулярными хлорсодержащими соединениями, являющимися агентами вулканизации этих каучуков [10, 11]. В обоих

случаях при температурах выше 100° образуются хлористые соли четвертичных оснований. Взаимодействие ПВХ с СК МВП происходит при тщательном вальцевании компонентов при 165—175°, т. е. в области течения, которое является общим условием, облегчающим осуществление химических реакций макромолекул [12].

Интересные данные получены при сравнении физико- и термомеханических характеристик композиций на основе ПВХ, содержащих химически связанный с ним каучук (СК МВП), и каучук, который в процессе

переработки не образует с ПВХ химической связи (СКН-26). Бутадиен-нитрильный каучук, как видно из рис. 2, а и 3, оказывает пластифицирующее действие на ПВХ, что проявляется в уменьшении прочности на разрыв, повышении относительного удлинения и сдвиге температуры стеклования в область более низких температур, который может слу-

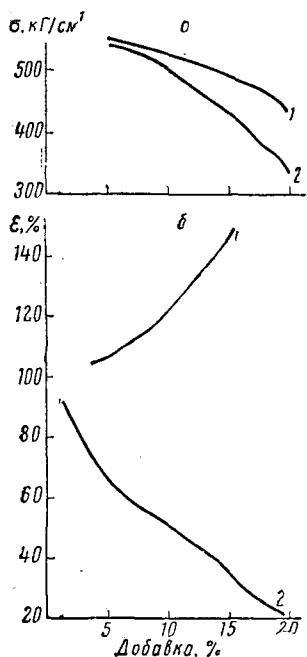


Рис. 2

Рис. 2. Влияние содержания каучуков в винипласте: а — на разрывную прочность; б — на относительное удлинение

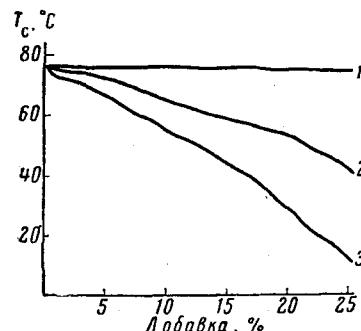


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования винипласта от содержания в нем добавок:

1 — СКН-26; 2 — СК МВП-15 А

1 — СК МВП-15 А; 2 — СКН-26; 3 — диоктилфталат

жить количественной оценкой пластифицирующего действия [13]. Аналогичная картина наблюдалась при действии на ПВХ низкомолекулярного пластификатора диоктилфталата. Наличие в композиции до 25% СК МВП вызывает понижение относительного удлинения, не изменяя температуру стеклования винипласта, что указывает на отсутствие пластифицирующего действия СК МВП на ПВХ. Более того, прямая 1 (рис. 3) может служить доказательством наличия химически связанных ПВХ и СК МВП, так как в случае механической смеси, когда каучук находится в виде гомополимера, должно наблюдаться понижение температуры стеклования, так как температуры стеклования ПВХ и СК МВП различаются друг от друга более чем на 100°. Показанное высокое повышение ударной прочности композиций ПВХ и СК МВП, по-видимому, объясняется тем, что в этом случае ионизированные связи (N^+Cl^-) пиридиневых групп обуславливают межмолекулярную ассоциацию и образование «пачек».

Описанный выше метод может быть использован для вулканизации винилпиридиновых каучуков различными типами галоидсодержащих по-

лимеров. Этот метод открывает широкие перспективы для осуществления самых разнообразных реакций между высокомолекулярными соединениями, содержащими пиридиновые или аналогичные гетероциклы, и различными галоидсодержащими полимерами, что позволит получать новые полимерные материалы с широким комплексом свойств.

Выводы

1. Разработан новый метод получения привитых сополимеров, основанный на взаимодействии пиридиновых групп метилвинилпиридиновых каучуков с атомами хлора поливинилхлорида с образованием межмолекулярных связей за счет пиридониевых групп.

2. Установлено, что винипласт на основе привитых сополимеров ПВХ и метилвинилпиридинового каучука обладает в 10 раз более высокой прочностью к ударным нагрузкам, чем винипласт на основе ПВХ.

3. Показано, что содержание до 25% метилвинилпиридинового каучука в винипласте не оказывает влияния на теплостойкость винипластиа, и дано теоретическое объяснение наблюдавшихся закономерностей.

Поступила в редакцию
24 V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек. соед. 2, 1188, 1960.
2. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 121, 644, 1958.
3. М. С. Акутина, Химич. наука и пром-сть, 2, 585, 1957.
4. А. А. Берлин, Авт. свид. № 70763, 1946; № 73031, 1946; № 123273, 1948 и др.
5. D. J. Anjier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., 18, 129, 1955.
6. В. А. Каргин, Б. М. Коварская, Л. И. Голубенкова, М. С. Акутина, Г. Л. Слонимский, Хим. пром-сть, № 12, 13, 1957.
7. А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 110, 401, 1956; Успехи химии. 27, 94, 1958.
8. Гетероциклические соединения, под ред. Р. Эльдерфильда, т. 1, Изд. ин. лит. 1953.
9. H. Wechsler, J. Polymer Sci., 11, 233, 1953.
10. J. E. Pritchard, M. H. Orheim, Industr. and Engng. Chem., 46, 2242, 1954.
11. J. F. Svetlik, H. E. Railsback, W. T. Cooper, Industr. and Engng. Chem., 48, 1084, 1956.
12. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Хим. пром-сть, 1955, № 3, 137.
13. В. А. Каргин, М. Н. Штединг, Хим. пром-сть, 1955, № 2, 74.

ON A NEW METHOD OF THE PREPARATION OF GRAFT COPOLYMERS

A. A. Berlin, A. G. Kronman, D. M. Яновский, V. A. Kargin

Summary

A new method for the preparation of graft copolymers has been proposed, based on direct interaction of the polymers. The application of the method permits one to modify halogen-containing polymers by polymers with heterocycles containing nitrogen atoms. An example of such a reaction is the modification of PVC by methylvinylpyridine rubbers to form graft copolymers that are salts of quaternary polymeric bases. Vinyplast prepared on the basis of such polymers has a specific impact viscosity 10 times greater than that prepared from only a polyvinylchloride base.