

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXIX. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДИФИЛЬНОГО ТИПА

Цээн Хань-мин, Г. С. Колесников

Одной из основных задач в области исследования методов получения и изучения свойств привитых сополимеров является выяснение зависимости свойств привитых сополимеров от свойств гомополимеров, составляющих основную цепь и привитые боковые ветви. Наиболее удобными, по нашему мнению, объектами для выяснения такой зависимости являются такие привитые сополимеры, компоненты которых резко отличаются друг от друга по их свойствам. В настоящее время лучше всего изучены привитые сополимеры дифильтного типа, в построении молекул которых участвуют гидрофильный и гидрофобный полимеры. К числу таких привитых сополимеров относятся сополимеры, включающие цепи поливинилового спирта и полистирола [1, 2], полиэтиленоксида и полиамида [3], полиэтиленоксида и полистирола [4], крахмала и полистирола [5], полиакриловой кислоты и полистирола [2,6], желатины и полиакрилонитрила [7], желатины и полиметилметакрилата [8]. Все упомянутые привитые сополимеры были получены путем полимеризации.

Мы попытались синтезировать привитые сополимеры, компоненты которых характеризовались бы антагонистическими свойствами и структурами. Привитые сополимеры такого типа представляют большой интерес как объекты исследования, так как в них наиболее резко должно проявляться влияние свойств компонентов на свойства сополимера. В качестве составляющих компонентов нами были выбраны полиметакриловая кислота и сложный полиэфир из ω -оксипеларгоновой кислоты. Эти полимеры являются антагонистами как по свойствам, так и по структуре. Полиметакриловая кислота (ПМАК) является гидрофильным полимером, а полиоксипеларгонат (ПОП) — гидрофобным; ПМАК — аморфный полимер, а ПОП — упорядоченный (кристаллический). ПМАК относится к карбоцепным полимерам, обладающим относительно жесткой цепью, в то время как ПОП является гетероцепным полимером, цепь которого более гибка, чем цепь ПМАК. Различие в свойствах ПМАК и ПОП позволило освободить привитый сополимер от ПМАК и ПОП и выделить привитый сополимер в чистом виде; способ выделения описан ниже.

Привитый сополимер, в котором основной цепью является ПМАК, а ПОП образует боковые ветви, мы получали двумя методами. Первый метод заключается в нагревании смеси метакриловой кислоты и ω -окси пеларгоновой кислоты в присутствии 0,1 мол. % *n*-толуолсульфокислоты в токе азота (3 часа при 75°, 6 час. при 110°, 4 часа при 140° и 8 час. при 160°). В этом случае одновременно протекают реакции полимеризации (полимеризация метакриловой кислоты), поликонденсации (поликонденсация ω -оксипеларгоновой кислоты) и образование привитого сополимера (взаимодействие ПОП с ПМАК). Вполне вероятными являются также такие реакции, как 1) взаимодействие метакриловой кислоты с ω -окси пеларгоновой кислотой с образованием метакрилового эфира ω -оксипеларгоновой кислоты, который может дальше принимать участие как в реак-

ции полимеризации, так и в реакции поликонденсации; 2) взаимодействие образовавшейся ПМАК с ω -оксипеларгоновой кислотой и дальнейшая поликонденсация ω -оксипеларгоновой кислоты; 3) реакция ацидоза образовавшихся полиэфирных цепей карбоксильными группами ПМАК; 4) взаимодействие метакриловой кислоты с ПОП и сополимеризация продукта реакции с метакриловой кислотой и др.

Образовавшийся привитый сополимер выделяют из реакционной смеси следующим образом. Продукт реакции заливают холодной дистиллированной водой, которой берут 200 мл на каждый грамм продукта реакции, и оставляют на сутки. Через сутки воду сливают и заменяют ее 200 мл свежей дистиллированной воды, которую через сутки опять заменяют свежей. Всего проводят пять промывок с интервалом между промывками в одни сутки; для каждой промывки берут 200 мл дистиллированной воды. В раствор переходит ПМАК и непрореагировавшая метакриловая кислота. Остаток после промывки сушат в вакууме при 70° до постоянного веса и получают привитый сополимер, загрязненный ПОП и непрореагировавшей ω -оксипеларгоновой кислотой. Сухой остаток заливают бензолом, которого бурят 100 мл на каждый грамм сухого остатка, и кипятят в течение часа. Отфильтровывают нерастворившуюся часть, кипятят ее со свежей порцией бензола (50 мл на каждый грамм сухого остатка) и вновь фильтруют. Нерастворившуюся часть взвешивают с бензолом, которого берут столько же, как и для второго кипячения, фильтруют, и нерастворившийся остаток сушат в вакууме при 50° до постоянного веса. В раствор переходит ПОП и непрореагировавшая ω -оксипеларгоновая кислота, а остаток представляет чистый привитый сополимер. Результаты, полученные по первому методу, приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Привитые сополимеры, полученные нагреванием смесей
метакриловой и ω -оксипеларгоновой кислот**

Содержание в исходной смеси, мол. %		Выход привитого сополимера, вес. %	Структура привитого сополимера	Выход фракции, растворимой в бензole, вес. %
метакриловой кислоты	ω -оксипеларгоновой кислоты			
70	30	28,2	Аморфная	3,0
50	50	2,3	Аморфная упорядоченная	18,0
30	70	1,1	Кристаллическая	41,9

Из табл. 1 видно, что по мере увеличения содержания ω -оксипеларгоновой кислоты в исходной смеси выход привитого сополимера понижается и возрастает выход линейных продуктов поликонденсации. Привитый сополимер, полученный при избытке метакриловой кислоты, имеет аморфную структуру, а при избытке ω -оксипеларгоновой кислоты — кристаллическую (рис. 1). Понижение выхода привитого сополимера по мере увеличения концентрации ω -оксипеларгоновой кислоты может быть объяснено тем, что в принятых условиях реакции ω -оксипеларгоновая кислота может играть роль переносчика цепи при полимеризации метакриловой кислоты, что приводит к образованию столь коротких цепей ПМАК, связанных с ПОП, что продукт реакции сохраняет растворимость в бензоле. Если учесть, что поликонденсация ω -оксипеларгоновой кислоты, протекающая одновременно с полимеризацией метакриловой кислоты, не прерывается и доля ПОП в привитом сополимере все время возрастает, то становится понятным понижение выхода привитого сополимера, не растворимого в воде и в бензоле, при повышении содержания ω -оксипеларгоновой кислоты в исходной смеси.

Второй метод получения привитых сополимеров заключался в нагревании смеси метакриловой кислоты и ПОП в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (0,1 вес. % от суммы исходных веществ) в токе азота при 100° в течение 16 час. Метод выделения привитого сополимера был такой же, как описано выше. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Привитые сополимеры, полученные нагреванием смесей метакриловой кислоты и полиоксипеларгоната

Содержание в исходной смеси, вес. %	Выход привитого сополимера, вес. %	Структура привитого сополимера	Набухаемость привитого сополимера, вес. %		Выход фракции, растворимой в бензоле, вес. %
			в воде	в бензоле	
метакриловой кислоты	полиоксипеларгоната				
95,0	5,0	25,2	Аморфная	950	30
90,0	10,0	48,0	То же	900	50
83,3	16,7	44,2	» »	840	90
66,7	33,3	30,0	» »	670	190
50,0	50,0	10,1	Высокоупорядоченная	510	280
25,0	75,0	1,0	Кристаллическая	Не определялась	50

Из табл. 2 видно, что увеличение содержания ПОП в исходной смеси сначала приводит к повышению выхода привитого сополимера; дальнейшее повышение содержания ПОП влечет за собой понижение выхода привитого сополимера и увеличение выхода продуктов, растворимых в бензоле. Структура привитого сополимера, полученного при большой концентрации метакриловой кислоты в исходной смеси, аморфная и только при концентрациях метакриловой кислоты, равных 50 и 25 вес. %, образуются упорядоченные привитые сополимеры. По-видимому, при большой концентрации метакриловой кислоты число привитых боковых ветвей ПОП мало, и они расположены столь редко, что не могут образовать упорядоченных пучков; в то же время число привитых боковых ветвей достаточно для того, чтобы привитый сополимер не растворялся в воде. При большой концентрации ПОП в исходной смеси имеет место, по-видимому, не только образование привитого сополимера, но и реакция передачи цепи полиоксипеларгонатом при полимеризации метакриловой кислоты, что приводит к образованию коротких цепей ПМАК в привитом сополимере, недостаточных для предотвращения растворения его в бензоле.

Из результатов, приведенных в табл. 2, видно, что по мере увеличения содержания ПОП в исходной смеси набухаемость привитых сополимеров в воде понижается, а набухаемость в бензоле возрастает. Это свидетельствует о том, что по мере увеличения концентрации ПОП в исходной смеси число привитых ветвей ПОП возрастает, и, по нашему мнению, определение набухаемости может характеризовать для привитых сополимеров данного типа степень прививки. Зависимость между степенью прививки и набухаемостью должна быть установлена проведением специального исследования.

Мы попытались выяснить, как влияет продолжительность реакции метакриловой кислоты и ПОП на выход привитого сополимера и на его набухаемость в воде. Реакцию проводили в блоке в токе азота при соотношении метакриловой кислоты: ПОП = 87:13 (по весу) в присутствии 0,1 вес. % *n*-толуолсульфокислоты (от суммы исходных веществ); температура реакции была равна 100°. Полученные результаты приведены в табл. 3.

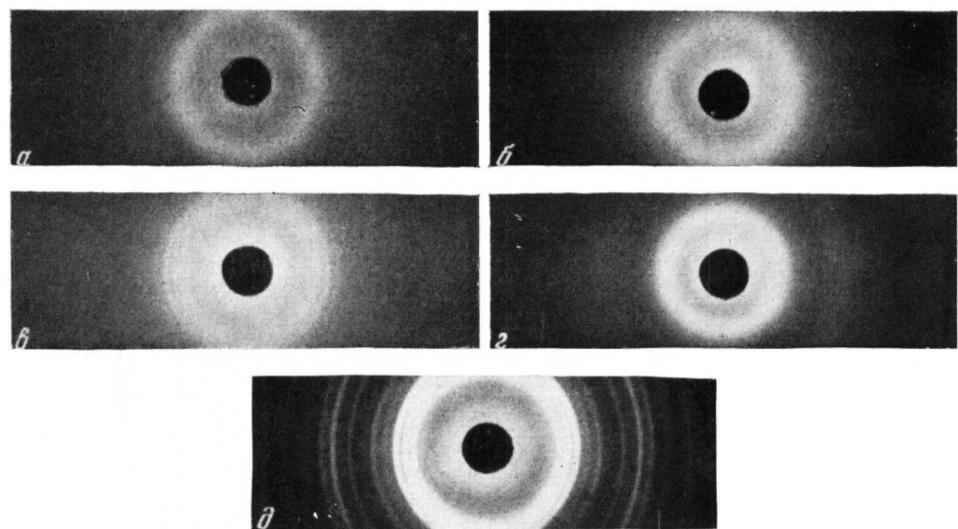


Рис. 1. Рентгенограммы гомополимеров и привитых сополимеров, полученных нагреванием метакриловой (МАК) и ω -оксипеларгоновой (ОПК) кислот
а—МАК:ОПК=0,7:0,3; б—МАК:ОПК=0,5:0,5; в—МАК:ОПК = 0,3:0,7; г—ПМАК, ∂ —ПОП

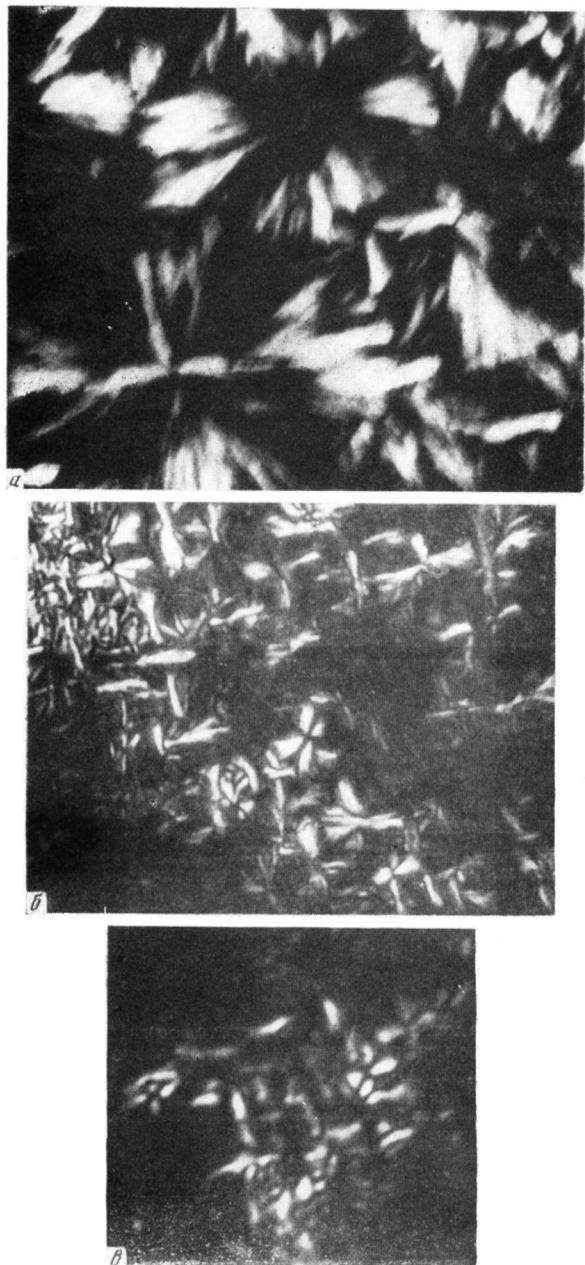


Рис. 3. Микрофотографии, снятые в поляризованном свете между скрещенными николями

a — ПОП; *б* — привитый сополимер, полученный из метакриловой кислоты и ω -оксицеларгоновой кислоты; *в* — привитый сополимер, полученный из метакриловой кислоты и ПОП

Из табл. 3 видно, что по мере увеличения продолжительности реакции выход привитого сополимера возрастает, причем одновременно увеличивается и степень прививки, что характеризуется уменьшением набухаемости в воде. Нами было установлено, что привитые сополимеры, в которых основной цепью является ПМАК, а боковые ветви образованы ПОП, не растворяются в ацетоне, пиридине и циклогексаноле, набухают в бензоле, воде, метаноле, хлорбензоле и дихлорэтане как на холоду, так и при нагревании. Эти привитые сополимеры растворяются в смесях растворителей, один из которых является полярным, а другой неполярным, например в смеси бензола и метанола (1:1), или же в растворителях, молекулы которых можно рассматривать как молекулы, содержащие остатки полярного и неполярного растворителей, например в бензиловом спирте. В таких смесях и растворителях привитые сополимеры растворяются на холоду и при повышенных температурах.

На рис. 2 приведены термомеханические свойства ПМАК и двух образцов привитых сополимеров, полученных из ПМАК и ПОП. Из этого рисунка видно, что привитые сополимеры, в отличие от ПМАК, обладают эластичностью при повышенных температурах, причем эластичность увеличивается с повышением содержания ПОП в исходной смеси. Привитый сополимер, полученный нагреванием смеси метакриловой кислоты и ПОП, содержащей 33,3 вес. % последнего, обладает эластичными свойствами в интервале температур 240—340° и размягчается при более высокой температуре, чем ПМАК и ПОП. Для сравнения на рис. 2 приведены термомеханические свойства ПОП, использованного для получения привитых сополимеров и обладавшего характеристической вязкостью, равной 0,2 дл/г (в бензоле при 20°). Рентгенограмма этого образца ПОП показана на рис. 1, д.

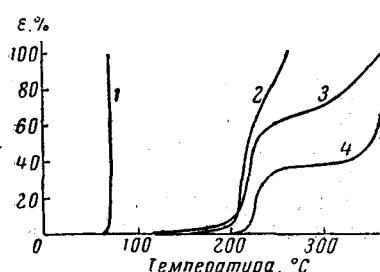


Рис. 2. Термомеханические свойства

1—ПОП; 2—ПМАК; 3—привитый сополимер (содержание ПОП в исходной смеси 16,7 вес. %); 4—привитый сополимер (содержание ПОП в исходной смеси 33,3%)

залось интересным выяснить, не содержавших в качестве образца для исследования был взят привитый сополимер, полученный нагреванием смеси 30 мол. % метакриловой кислоты и 70 мол. % ω -оксиеларгоновой кислоты в описанных выше условиях. После освобождения привитого сополимера от непрореагировавших исходных веществ и от образовавшихся гомополимеров по указанной выше методике привитый сополимер дополнительно промывали бензолом для полного освобождения от ПОП. Промывку осуществляли следующим образом: к 0,5 г привитого сополимера прибавляли 20 мл бензола и кипятили полчаса, после чего привитый сополимер отфильтровывали и вновь кипятили с 20 мл бензола в течение получаса. Обработку свежими порциями кипящего бензола повторяли пять раз, после чего привитый сополимер обрабатывали 5 раз бензолом на холоду. Каждый раз брали 20 мл бензола; продол-

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на выход и набухаемость привитых сополимеров

Продолжительность реакции, часы	Выход привитого сополимера, вес. %	Набухаемость привитого сополимера в воде, вес. %
2	13,5	2970
5	21,7	2000
10	39,1	1160
16	46,0	870
20	49,0	740

жительность обработки каждой свежей порцией бензола составляла полчаса. Мы полагаем, что в результате такой обработки нам удалось освободить привитый сополимер от ПОП. Вес привитого сополимера до дополнительной обработки бензолом и после нее остался тем же самым, что указывает на эффективность предшествующей обработки водой и бензолом. Привитый сополимер затем растворяли в смеси метанола и хлорбензола и испарением растворителей получали пленки; состав смеси растворителей подбирали опытным путем для разных образцов привитых сополимеров.

Рассмотрение полученных пленок под микроскопом в поляризованном свете показало, что пленки содержат сферолиты (рис. 3, б). Мы полагаем, что боковые ветви ПОП группируются, образуя области с высокой степенью упорядоченности, характерной для полимеров кристаллической структуры. В образовании этих упорядоченных областей могут принимать участие боковые цепи многих молекул привитых сополимеров, и вследствие этого эти области могут быть достаточно большими по объему, чтобы в них произошло образование сферолитов. Образование сферолитов наблюдается также и в пленках из привитых сополимеров, полученных из метакриловой кислоты и ПОП (рис. 3, в). Для получения препаратов для микроскопического исследования можно брать привитый сополимер, набухший в хлорбензоле; распределив его палочкой по предметному стеклу, дают испариться хлорбензолу при комнатной или немногой повышенной температуре (40–60°).

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Каргину, А. И. Китайгородскому, Г. Л. Слонимскому и их сотрудникам за предоставленную возможность изучения морфологической картины сферолитов в привитых сополимерах, за проведение рентгеноструктурного анализа и определение термомеханических свойств привитых сополимеров.

Выводы

1. Показано, что привитые сополимеры дифильного типа могут быть получены нагреванием смесей метакриловой кислоты с ω -оксиеларгновой кислотой или смесей метакриловой кислоты с полиоксиеларгнатом в присутствии *n*-толуолсульфокислоты.
2. Изучены свойства полученных привитых сополимеров.
3. Показано, что в привитых сополимерах имеет место образование сферолитов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Март, *Text. Res. J.*, 23, 294, 1953.
2. Н. А. Платё, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1853, 1959.
3. Н. С. Несс, Г. Соун, А. С. Оглесби, Е. Р. Карлин, *J. Polymer Sci.*, 15, 427, 1955.
4. Н. Март, *Angew. Chem.*, 67, 53, 1955.
5. В. А. Каргин, П. В. Коэлов, Н. А. Платё, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
6. П. В. Коэлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платё, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959.
7. Е. А. Курильчиков, М. П. Пенькова, А. Н. Видишева, *Хим. волокна*, 1959, № 2, 28.
8. И. Сaito, К. Гал, Высокомолек. соед., 2, 546, 1960.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXIX. SYNTHESIS
OF DIPHILIC GRAFT COPOLYMERS

Tsen Khan-min, H. S. Kolesnikov

S u m m a r y

It has been shown that graft copolymers of the diphilic type may be produced by heating mixtures of methacrylic and ω -hydroxypelargonic acids or of methacrylic acid and polyhydroxypelargonate in the presence of *p*-toluenesulfonic acid. The properties of the resultant graft copolymers in relation to their composition have been investigated. The presence of spherulites has been revealed in the copolymers.