

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

ХХIV. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ПОЛИПЕНТАМЕТИЛЕНТИОДИВАЛЕРИАНАТОМ,

Г. С. Колесников, Цзен Хань-мин

Продолжая начатое ранее исследование реакции переэтерификации между полиметилметакрилатом и сложными гетероцепочечными полизэфирами [1—3], приводящей к образованию привитых сополимеров, мы предприняли изучение взаимодействия полиметилметакрилата (ПММА) с полипентаметилентиодивалерианатом (ПМТВ). ПМТВ был получен поликонденсацией 1,5-пентандиола и тиодивалериановой кислоты. Характеристическая вязкость ПМТВ была равна 0,13, молекулярный вес ~3500, константа Хаггинса k' составляла 3,25; содержание серы было равно 10,55% (вычисленное содержание серы 10,60%). По данным рентгеноструктурного анализа ПМТВ имеет кристаллическую структуру. Применение ПМТВ в качестве прививаемого полимера позволяет получить более точные данные о составе привитого сополимера по содержанию в последнем серы.

Таблица 1

Переэтерификация полиметилметакрилата и полипентаметилентиодивалерианата

Состав исходной смеси полимеров, вес. %		Выход привитого сополимера от общего веса исходных веществ, %	Привес к исходному ПММА, вес. %	[η]	k'	Содержание серы в привитом сополимере, вес. % (среднее)	Структура привитого сополимера
ПММА	ПМТВ						
90,9	9,1	93,6	3	3,8	0,37	0,59	Аморфная, но ориентированная
83,3	16,7	89,1	7	3,6	0,39	1,06	Кристаллическая
71,4	28,6	87,1	22	3,1	0,42	2,09	То же
58,8	41,2	80,5	37	2,8	0,43	3,23	" "
50,0	50,0	76,0	52	2,5	0,46	4,07	" "
40,0	60,0	75,2	88	2,0	0,50	4,75	" "
33,3	66,7	67,3	102	1,6	0,52	5,15	" "

В табл. 1 приведены результаты опытов, проведенных при 125° в течение 25 час. в хлорбензоле в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора; в этих опытах изменялось только соотношение между ПММА и ПМТВ в исходной смеси полимеров. Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ПМТВ в исходной смеси полимеров содержание серы в привитом сополимере возрастает; одновременно понижается характеристическая вязкость и увеличивается константа Хаггинса. Из табл. 1 и рис. 1 видно также, что не все количество взятого ПМТВ вступает в реакцию переэтерификации, причем степень использования ПМТВ воз-

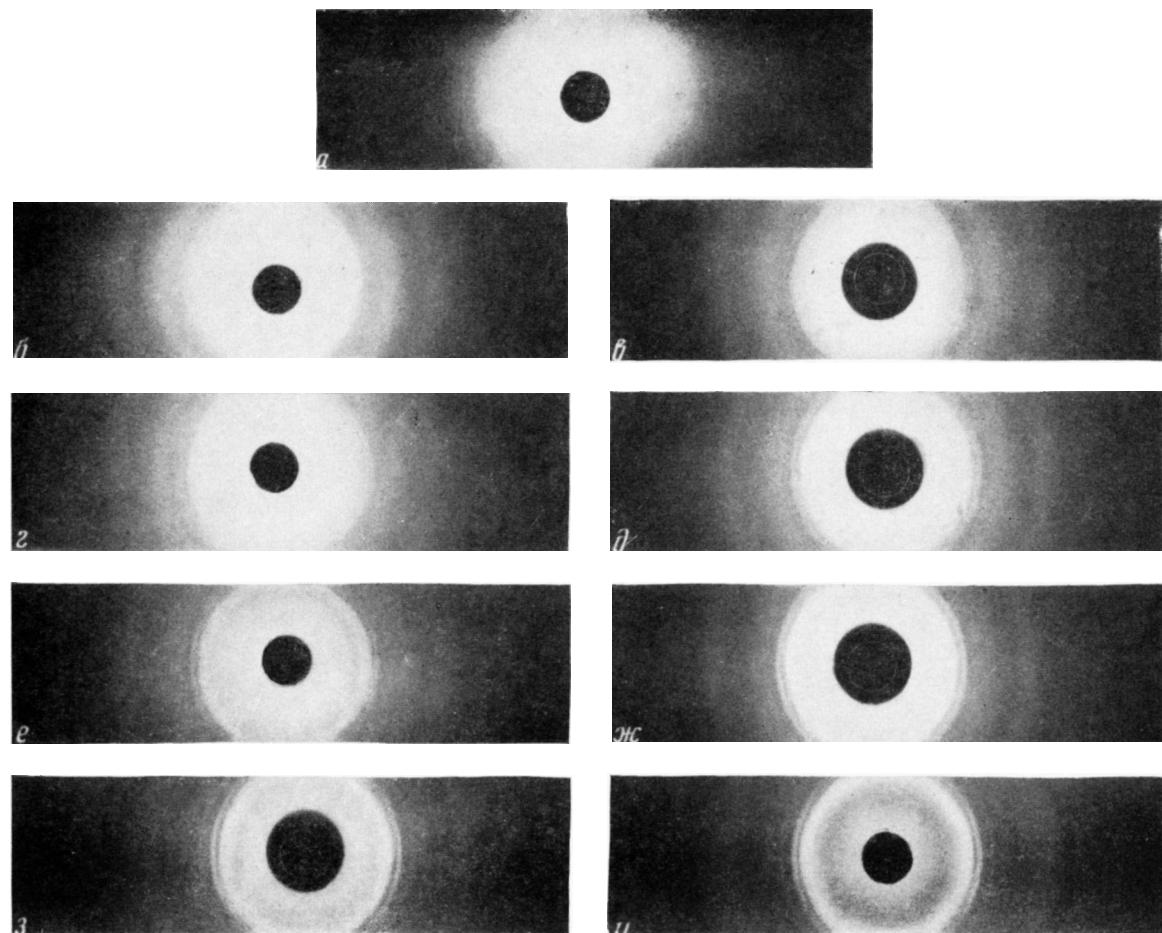


Рис. 3. Рентгенограммы ПММА, ПМТВ и привитых сополимеров:

a — ПММА, *b* — привитый сополимер, содержащий 0,59% серы; *c* — то же, 1,06%; *g* — то же, 2,09%;
d — то же, 3,23%; *e* — то же, 4,07%; *ж* — то же, 4,75%; *з* — то же, 5,15%; *и* — ПМТВ

растает по мере увеличения содержания ПМТВ в исходной смеси только вначале, до содержания ПМТВ около 40%, после чего степень использования ПМТВ изменяется мало.

На основании результатов определения содержания серы в привитом сополимере может быть вычислено число элементарных звеньев метилметакрилата, приходящихся на одно элементарное звено пентаметилентиодивалераната ($-\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{S}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$), по формуле

$$m = \frac{3206 - 302,42 \cdot [\text{S}]}{100,11 \cdot [\text{S}]},$$

где $[\text{S}]$ — содержание серы в привитом сополимере (вес. %); m — число элементарных звеньев метилметакрилата, приходящихся на одно элементарное звено пентаметилентиодивалераната.

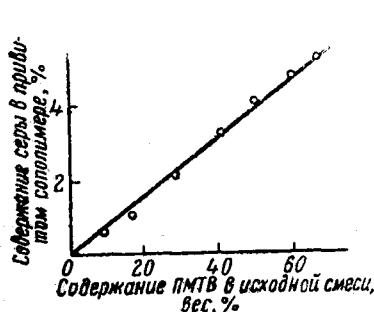


Рис. 1. Зависимость между содержанием ПМТВ в исходной смеси и содержанием серы в привитом сополимере

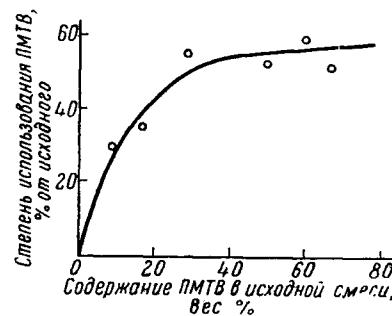


Рис. 2. Степень использования ПМТВ в зависимости от содержания его в исходной смеси полимеров

Если известен средний коэффициент полимеризации ПМТВ, то тогда число элементарных звеньев метилметакрилата, приходящихся на одну молекулу ПМТВ с коэффициентом полимеризации x , будет

$$n = m \cdot x.$$

Если принять, что средний коэффициент полимеризации ПМТВ в процессе прививки не изменяется, то тогда n будет являться среднестатистическим расстоянием между привитыми ветвями, выраженным в элементарных единицах метилметакрилата. В табл. 2 приведены значения m и n , вычисленные для полученных привитых сополимеров.

Таблица 2
Значения m и n для полученных привитых сополимеров

Состав исходной смеси полимеров, вес. %		m	n
ПММА	ПМТВ		
90,9	9,1	51,3	594
83,3	16,7	27,2	315
71,4	28,6	12,3	142
58,8	41,2	6,89	80
50,0	50,0	4,85	56
40,0	60,0	3,72	43
33,3	66,7	3,20	37

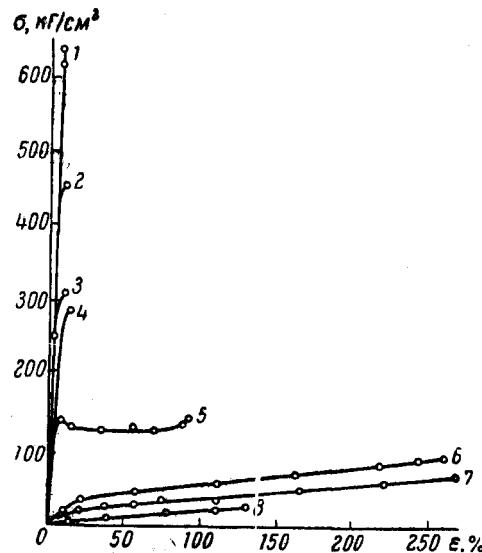
Таблица 2 приведены значения m и n , вычисленные для полученных привитых сополимеров.

Сопоставление табл. 1 и 2 показывает, что даже при весьма редком расположении привитых ветвей сополимер приобретает упорядоченную структуру. Мы полагаем, что в привитых сополимерах боковые ветви привитого сложного полиэфира (ПМТВ или какого-либо из ранее описанных [1—3]), принадлежащие различным полимерным молекулам, образуют области кристаллической структуры. Эти области являются своеобразными поперечными «шивками» между основными полиметилметакрилатными цепями; прочность этих «шивок» меньше прочности обычной связи и они напоминают водородные связи в полиамидах. Кристал-

литые сополимеры обладают высокой прочностью и эластичностью, а также способностью к восстановлению после разрывов.

личность привитых сополимеров возрастает по мере увеличения содержания в них серы (рис. 3). Благодаря образованию таких лабильных поперечных связей происходит термическое упрочнение системы полимерных молекул и привитые сополимеры оптимального состава, как это было показано ранее [3], обладают более высокой температурой размягчения, чем любой из исходных полимеров. Если количество привитых ветвей невелико, то число термолабильных поперечных «спиц» также мало и повышение температуры размягчения незначительно. В тех случаях, когда количество привитых ветвей выше оптимального, начинаетказываться также и пластифицирующий эффект боковых цепей и их сегментов, не участвующих в образовании областейупорядоченной структуры. Температура таких привитых сополимеров понижается по мере увеличения содержания привитых боковых ветвей.

На рис. 4 приведены термомеханические свойства некоторых полученных привитых сополимеров; из рисунка видно, что наиболее высокой температурой размягчения обладает привитый сополимер, полученный из смеси, содержащей 16,7 вес.% ПМТВ.



По мере увеличения количества привитых боковых ветвей плотность упаковки основных цепей ПММА уменьшается и в соответствии с этим понижается прочность на разрыв и повышается (до известного момента) разрывное удлинение, как это видно из рис. 5. На рис. 6 показана зависимость между содержанием серы в привитом сополимере и разрывной прочностью (рис. 6, а) и разрывным удлинением (рис. 6, б) привитого сополимера. Обра-

Рис. 5. Механические свойства ПММА и привитых сополимеров:

1 — ПММА; 2 — привитый сополимер, содержащий 0,59% серы; 3 — то же 1,06%; 4 — то же, 2,09%; 5 — то же, 3,23%; 6 — то же 4,07%; 7 — то же, 4,75%; 8 — то же, 5,15%

щает на себя внимание тот факт, что разрывное удлинение повышается до определенного содержания серы (или, иными словами, до определенного содержания привитых боковых ветвей), после чего оно понижается. Объясняется это тем, что при большом содержании привитых боковых ветвей механические свойства определяются наименее прочным компонентом системы — боковыми ветвями ПМТВ. Действительно, привитый сополимер, содержащий 5,15% серы, состоит из примерно равных весовых количеств полимеров, входящих в основную и

боковые цепи (табл. 1), и в этом случае механические свойства привитого сополимера начинают приближаться к механическим свойствам ПМТВ (рис. 6, а и б).

Для подтверждения образования привитых сополимеров при переэтерификации, происходящей между ПММА и гетероцепочными сложными полиэфирами, мы провели турбодиметрическое титрование привитого сополимера, полученного из ПММА и ПМТВ, взятых в равновесовых количествах.

Полученные результаты приведены на рис. 7; там же приведены кривые турбодиметрического титрования ПММА и ПМТВ. Титрование проводили при 18°, в качестве растворителя был использован хлорбензол, а в качестве осадителя — метанол. Концентрация привитого сополимера в растворе составляла 0,06%, ПММА — 0,02%, ПМТВ — 0,1%. Исправленные значения оптической плотности растворов вычисляли по [4, 5]. Из рис. 7 видно, что кривая турбодиметрического титрования привитого сополимера

Рис. 6. Зависимость между содержанием серы в привитом сополимере: а — и разрывной прочностью, б — и разрывным удлинением

имеет вид, характерный для однокомпонентной системы. Таким образом, результаты турбодиметрического титрования подтверждают, что в результате взаимодействия ПММА с гетероцепочными сложными полиэфирами, в частности с ПМТВ, образуются привитые сополимеры.

Для выяснения влияния температуры на скорость образования привитого сополимера нами была проведена серия опытов, в которой все условия были постоянными (весовое соотношение ПММА : ПМТВ = 1 : 1, катализатор — соляная кислота, pH 5,5 — 6, концентрация исходных

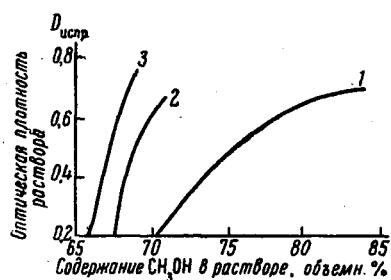


Рис. 7. Кривые турбодиметрического титрования

1 — ПМТВ; 2 — ПММА; 3 — привитый сополимер, содержащий 4,07% серы

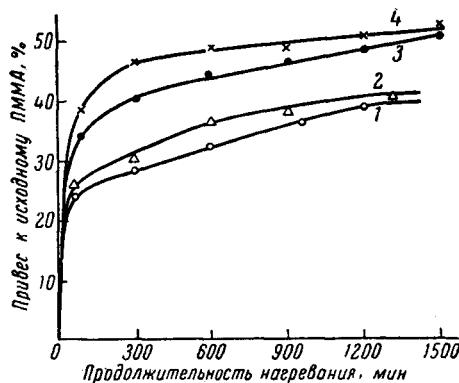


Рис. 8. Влияние температуры на скорость образования привитого сополимера

1 — 69°; 2 — 75°; 3 — 90°; 4 — 125

веществ в растворителе (хлорбензоле), скорость перемешивания), а изменились только температура и продолжительность реакции; реакцию проводили в слабом токе азота, свободного от кислорода. Полученные результаты приведены на рис. 8. Из рис. 8 видно, что реакция между ПММА и ПМТВ протекает с большой скоростью даже при сравнительно низких температурах.

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

Выводы

1. Получены привитые сополимеры различного состава из полиметилметакрилата и полипентаметилентиодивалерианата и изучено влияние состава на свойства полученных привитых сополимеров.

2. Методом турбидиметрического титрования показано, что продукты реакции полиметилметакрилата и полипентаметилентиодивалерианата являются привитыми сополимерами.

3. Установлено, что взаимодействие полиметилметакрилата и полипентаметилентиодивалерианата протекает с большой скоростью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1336; Acta chimica Sinica, 25, 126, 1959.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1566, 1959.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.
- В. А. Каргин, Н. А. Платэ, А. С. Добрынина, Коллоидн. ж., 20, 332, 1958.
- H. W. Melville, B. D. Stead, J. Polymer Sci., 16, 505, 1935.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXIV. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS BY THE INTERACTION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLYPENTAMETHYLENETHIODIVALERATE

H. S. Kolesnikov, Tsen Khan-min

Summary

Graft copolymers of polymethylmethacrylate with polypentamethylenethiodivalerate of various composition have been obtained by interaction of the two polymers and the effect of the composition on the properties of the copolymers has been investigated. That the products are graft copolymers has been shown by turbidimetric titration. The interaction between polymethylmethacrylate and polypentamethylenethiodivalerate has been shown to take place at a very high rate.