

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

VI. О ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА И СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев,
Д. М. Яновский*

Введение

В предыдущих работах [1, 2] нами рассматривалось получение и свойства привитых сополимеров при полимеризации винилхлорида в латексе сополимера бутилметакрилата с 5% метакриловой кислоты (БМК-5). Было установлено, что продукт полимеризации представляет собой смесь привитого сополимера и гомополимеров поливинилхлорида (ПВХ) и БМК-5. Изучение возможности применения таких полимеров для лаковых покрытий показало, что они имеют ряд преимуществ перед механической смесью гомополимеров [2, 3]. Поэтому представляло интерес изучить свойства привитого сополимера ПВХ и БМК-5, свободного от примесей гомополимеров. Данная работа была проведена с целью изучения возможности выделения привитого сополимера из продуктов полимеризации, образующихся в процессе прививки.

Экспериментальная часть

Привитые сополимеры были получены по описанному ранее способу [1, 2] при 45°, соотношении винилхлорида и БМК-5 1 : 1, в присутствии 10% CCl_4 от веса мономера. Продукты привитой сополимеризации были переосаждены из раствора в циклогексаноне (осадитель — 75%-ный водный метанол). Растворы механической смеси гомополимеров готовили смешением 2%-ных растворов ПВХ и БМК-5 в соотношении 1 : 1. Для фракционирования путем избирательного растворения механические смеси ПВХ и БМК-5 готовили соосаждением из их общего раствора в циклогексаноне 75%-ным водным метанолом.

С целью отделения привитого сополимера от гомополимеров проводили фракционирование продуктов привитой полимеризации винилхлорида и БМК-5 путем дробного осаждения из раствора или экстрагирования растворителями, не растворяющими ПВХ. Фракционирование осаждением проводили из 2%-ного раствора полимеров в циклогексаноне при $25 \pm 0,02^\circ$. Осадитель (метанол) прибавляли со скоростью 3 мл/мин. После добавления необходимого количества осадителя раствор термостатировали в течение суток, осадок отфильтровывали, промывали смесью метанола с циклогексаноном, идентичной по составу фильтрату, затем метанолом и сушили до постоянного веса. Промывную циклогексанон-метанольную смесь объединяли с фильтратом и продолжали фракционирование.

Таблица 1

Фракционирование продукта привитой полимеризации и механической смеси гомополимеров ПВХ и БМК-5 осажждением метанолом из раствора в циклогексаноне

Исходный образец для фракционирования	№ фракции	Объемная доля осадителя γ		Выход фракции		Содержание хлора, %	Распределение полимеров по фракциям			
		начало осаждения	конец осаждения	г	%		ПВХ		БМК-5	
							г	%	г	%
Продукт привитой полимеризации винилхлорида и БМК-5 ¹	1	0,422	0,715	7,75	77,5	29,2	4,01	95,5 ²	3,74	64,5 ²
	2	0,715	0,762	Осадок не выпадает						
			Раствор $Al_2(SO_4)_3$	2,20	22,0	5,5	0,21	5,0	1,99	34,4
Механическая смесь ПВХ и БМК-5	1	0,462	0,600	5,45	54,5	41,3	3,98	79,6	1,47	29,4
	2	0,667	0,750	Осадок не выпадает						
			Раствор $Al_2(SO_4)_3$	4,20	42,0	13,7	1,02	20,4	3,18	63,6
То же	1	0,456	0,500	4,03	40,3	48,2	3,45	69,0	0,58	11,6
	2	0,500	0,642	1,17	11,7	35,3	0,73	14,6	0,44	8,8
	3	0,706	0,750	Осадок не выпадает						
			Раствор $Al_2(SO_4)_3$	4,55	45,5	7,5	0,60	12,0	3,95	79,0

¹ Содержание хлора 23,7%.

² Суммарное содержание свободного и связанного компонента.

Последнюю фракцию для более полного осаждения полимера и укрупнения осадка выделяли добавлением 1%-ного водного раствора сернокислого алюминия, отмывали 75%-ным водным метанолом, затем водой до отсутствия ионов SO_4^{2-} в фильтрате и сушили. Результаты фракционирования приведены в табл. 1.

Проверяли также возможность разделения продукта привитой полимеризации и смеси гомополимеров ПВХ и БМК-5 экстрагированием смесями циклогексанон — метанол, ацетон — метанол и ацетон — вода различного состава. Растворение проводили в течение 48 час. при 25 или 50° и при периодическом встряхивании. Отделение и обработку фракций полимера проводили так же, как при фракционировании осаждением. Содержание хлора в полимере определяли пирогенетическим методом [4].

Обсуждение результатов

Ранее [1, 2] путем турбодиметрического титрования было установлено, что растворимость привитого сополимера винилхлорида и БМК-5 является средней из растворимости гомополимеров, что согласуется с выводами Данона [5] для привитых сополимеров, гомополимеры которых имеют общий растворитель. Поэтому для фракционирования была выбрана система циклогексанон — метанол, в которой поливинилхлорид практически полностью осаждается при объемной доле осадителя γ , равной 0,67, а БМК-5 начинает выпадать в осадок лишь при добавлении метанола в количестве, соответствующем $\gamma = 0,75$. При фракционировании продукта привитой сополимеризации винилхлорида и БМК-5 в интервале концентраций метанола от $\gamma = 0,67$ до $\gamma = 0,75$ можно было ожидать выпадения в осадок фракции привитого сополимера, свободного от гомополимеров. При добавлении метанола к раствору продуктов полимеризации в циклогексаноне первое помутнение раствора было отмечено при $\gamma = 0,422$, что соответствует началу выпадения в осадок ПВХ. Однако при $\gamma < 0,715$ не удалось выделить осадок ни при охлаждении раствора и его длительной выдержке, ни путем центрифугирования. Лишь при $\gamma = 0,715$ из мутного раствора начинает выделяться осадок полимера, содержащий 95,5% ПВХ и 64,6% БМК-5 от их исходного количества в растворе (табл. 1). Остаток гомополимеров в растворе составляет соответственно 5 и 34,4%. Однако нельзя считать, что БМК-5, осажденный в первой фракции при $\gamma = 0,715$, весь содержится в составе привитого сополимера, так как при контрольном фракционировании механической смеси гомополимеров, как это видно из табл. 1, вместе с ПВХ соосаждается до 20—30% БМК-5. Учитывая количество соосаждающегося с поливинилхлоридом гомополимера БМК-5, можно определить коэффициент прививки $f = 0,35—0,45$, что соответствует величинам, определенным нами ранее [1, 2]. Определить количество гомополимера ПВХ в продукте привитой сополимеризации не удалось, так как он не выделяется в виде отдельной фракции. При фракционировании смеси ПВХ и БМК-5 осаждением из их общего раствора, кроме соосаждения БМК-5 с ПВХ, было обнаружено увеличение растворимости ПВХ в присутствии БМК-5. При $\gamma = 0,667$ в растворе оставалось 20,4%, а при $\gamma > 0,7—12\%$ ПВХ, в то время как растворимость ПВХ в отсутствие БМК-5 при этих концентрациях равна соответственно 7,4 и 5,4% (табл. 2).

Это явление наблюдается и при фракционировании соосажденной механической смеси ПВХ и БМК-5 путем растворения в системе ацетон — метанол (табл. 3).

При этом БМК-5 при $\gamma = 0,2—0,3$ не извлекается полностью из смеси гомополимеров, несмотря на полную растворимость в отсутствие ПВХ. Как видно из табл. 4, количество ПВХ, извлеченного из смеси гомополимеров, больше, чем это соответствует его растворимости, приведенной в табл. 2.

Известно [6], что ПВХ в некоторых системах растворителей, содержащих, в частности, кетон и спирт, способен образовывать молекулярные ассоциаты, особенно при концентрациях спирта, близких к концентрации, вызывающей осаждение полимера. Образование ассоциатов ПВХ

Таблица 2

Растворимость гомополимеров ПВХ и БМК-5 в некоторых системах растворитель — осадитель

Температура растворения, °С	Состав смеси, % растворитель — осадитель		Распределение полимера, %			
			БМК-5		ПВХ	
			растворяется	не растворяется	растворяется	не растворяется
Циклогексанон — метанол						
25	100,0	0	100,0	—	100,0	—
	50,0	50,0	100,0	—	18,3	81,7
	33,3	66,7	100,0	—	7,4	92,6
	25,0	75,0	100,0	—	5,4	94,6
	12,5	87,5	68,0	32,0	3,5	96,5
Ацетон — метанол						
50	50,0	50,0	100,0	—	3,4	96,6
	100,0	0	100,0	—	76,8	23,2
	90,0	10,0	100,0	—	38,7	61,3
	80,0	20,0	100,0	—	32,3	67,3
	70,0	30,0	100,0	—	17,1	83,0
	60,0	40,0	100,0	—	12,1	87,8
	50,0	50,0	100,0	—	10,8	87,3
	40,0	60,0	100,0	—	6,6	93,5
	30,0	70,0	70,5	29,4	3,1	96,1
	20,0	80,0	55,2	45,0	2,5	97,5
	10,0	90,0	52,7	47,3	3,0	97,0
0	100,0	49,9	50,0	1,8	98,2	
Ацетон — вода						
50	90,0	10,0	97,6	2,2	7,6	92,3
	80,0	20,0	63,8	36,3	4,5	95,5
	70,0	30,0	13,7	83,6	2,7	96,9
	60,0	40,0	3,4	96,6	2,6	97,3
	50,0	50,0	1,9	98,1	—	—
	40,0	60,0	2,9	97,1	—	—
	30,0	70,0	2,5	97,5	—	—
	20,0	80,0	2,0	98,0	—	—

Таблица 3

Растворимость соосажденной смеси ПВХ и БМК-5 в системе ацетон — метанол при 50°

Состав смеси растворитель — осадитель, %		γ	Нерастворимый остаток, %	Содержание хлора в остатке, %	Распределение полимеров, %			
ацетон	метанол				ПВХ		БМК-5	
					в растворе	в остатке	в растворе	в остатке
80	20	0,2	40,5	44,9	37,6	62,4	84,8	15,2
70	30	0,3	52,6	41,4	26,0	74,0	70,8	28,2
60	40	0,4	68,2					
50	50	0,5	69,0					

подтверждается опалесценцией раствора вблизи точки осаждения полимера, а также измерением светорассеяния раствора. Карбоксилсодержащие полимеры также способны образовывать молекулярные ассоциаты в растворах. Так, было показано, что сополимер метилметакрилата с ме-

такриловой кислотой, содержащий в своем составе 5% кислоты, образует в бензольном растворе молекулярные ассоциаты [7]. Определенный осмометрически молекулярный вес этого сополимера в бензоле и пиридине был соответственно равен 184 000 и 32 300. Такое различие объяснялось тем, что пиридин как органическое основание подавляет ассоциацию карбоксильных групп за счет водородных связей [8].

Было установлено [9, 10], что небольшая часть карбоксильных групп полимера образует межмолекулярные, а остальные карбоксильные группы — внутримолекулярные ассоциаты. Сопоставлением спектроскопических данных с осмометрическими измерениями молекулярного веса было показано, что доля межмолекулярных ассоциатов уменьшается с повышением степени разбавления раствора. Принимая во внимание,

Таблица 4

Растворимость продукта привитой полимеризации и механической смеси ПВХ и БМК-5 в системе ацетон—метанол
(соотношение 70 : 30 при 50° и 50 : 50 при 25°)

Исходный образец для экстрагирования	Фракция	Выход фракции		Содержание хлора, %	Распределение компонентов по фракциям			
		г	%		ПВХ		БМК-5	
					г	%	г	%
Соотношение 70 : 30 при 50°								
Продукт привитой полимеризации	Исходный полимер	2,000	100,0	23,7	0,838	100,0	1,162	100,0
	Растворимая часть	0,562	28,1	6,5	0,064	7,6	0,498	42,8
	Остаток	1,427	71,4	30,5	0,771	92,0	0,656	56,5
Механическая соосажденная смесь ПВХ и БМК-5	Исходный полимер	2,000	100,0	29,2	1,034	100,0	0,966	100,0
	Растворимая часть	0,840	42,0	14,7	0,218	21,1	0,622	64,4
	Остаток	1,172	58,6	39,7	0,823	79,5	0,349	36,1
Соотношение 50 : 50 при 25°								
Продукт привитой полимеризации	Исходный полимер	2,000	100,0	32,5	1,150	100,0	0,850	100,0
	Растворимая часть	0,202	10,1	14,5	0,052	4,5	0,149	17,5
	Остаток	0,783	89,1	34,3	1,080	93,9	0,702	82,6
Механическая соосажденная смесь ПВХ и БМК-5	Исходный полимер	2,000	100,0	30,0	1,062	100,0	0,938	100,0
	Растворимая часть	0,524	26,2	12,3	0,114	10,7	0,406	43,7
	Остаток	1,449	72,3	37,0	0,946	89,1	0,501	53,4

что ПВХ и БМК-5 способны образовывать в растворах ассоциаты макромолекул, естественно предположить, что в совместном растворе они могут образовывать и смешанные межмолекулярные ассоциаты. Это предположение позволяет объяснить обнаруженное явление взаимного изменения их растворимости при осаждении из общего раствора или экстрагирования из соосажденной смеси гомополимеров. Это подтверждается также тем, что смесь ПВХ и БМК-5, полученная механическим смешением полимеров, разделяется при экстрагировании практически полностью.

Сравнивая результаты фракционирования путем растворения осажденной смеси ПВХ и БМК-5 при 25 и 50° (табл. 4), можно заметить, что при более высокой температуре растворимость ПВХ в присутствии БМК-5 увеличивается в меньшей степени, чем при более низкой температуре. Это соответствует предположению об изменении растворимости ПВХ за счет образования смешанных ассоциатов с БМК-5, так как при повышении температуры межмолекулярные ассоциаты макромолекул становятся более неустойчивыми и доля их уменьшается. При сопоставлении результатов фракционирования смесей ПВХ и БМК-5 и продукта привитой сополимеризации можно заметить, что явление увеличения растворимости ПВХ в присутствии БМК-5 наблюдается лишь для смесей гомополимеров и не обнаруживается при осаждении или экстракции продуктов привитой сополимеризации (табл. 1,4). Вероятно, это объясняется образованием ПВХ межмолекулярных ассоциатов с привитым сополимером, присутствующим в продукте привитой сополимеризации, а также значительно меньшим содержанием гомополимера ПВХ в продукте привитой сополимеризации в сравнении со смесью гомополимеров.

Влияние разбавления на образование межмолекулярных ассоциатов особенно наглядно проявляется при разделении смеси ПВХ и БМК-5 путем турбодиметрического титрования, при котором применяются растворы полимеров с концентрацией 0,002—0,005%. Смесь ПВХ и БМК-5 при этом разделяется полностью, и кривая титрования имеет ступенчатый вид, соответствующий раздельному осаждению гомополимеров [1].

Выводы

1. Изучалась возможность разделения продуктов привитой сополимеризации винилхлорида и сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой, а также механических смесей соответствующих гомополимеров путем фракционного осаждения или экстрагирования.

2. Установлено взаимное изменение растворимости ПВХ и БМК-5 при их совместном присутствии в растворе, что, по-видимому, связано с образованием межмолекулярных ассоциатов гомополимеров.

3. Показано, что образование межмолекулярных ассоциатов практически не позволяет отделить привитый сополимер винилхлорида и БМК-5 от гомополимеров путем экстрагирования или фракционного осаждения продуктов полимеризации, полученных в процессе прививки.

4. Разделение смеси гомополимеров осаждением достигается лишь при очень сильном разбавлении растворов, подавляющем межмолекулярную ассоциацию.

Поступила в редакцию
30 III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев, Д. М. Яновский, Докл. АН СССР, 121, 644, 1958.
2. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеев, Д. М. Яновский, Труды по химии и хим. технологии, Горький, 1959, № 1, 148.
3. Я. Л. Раскин, М. С. Свердлов, Хим. наука и пром-сть, 4, 378, 1959.
4. A. Tribot, R. Simon, Chim. anal., 32, 31, 1950; Химия и хим. технология, 1951, № 1, 125.
5. J. Danon, M. Jobard, M. Lautout, M. Magat, M. Michel, M. Riou, C. Wippler, J. Polymer Sci., 34, 517, 1959.
6. O. Menčík, J. Polymer Sci., 17, 147, 1955; Chem. Zvesti, 9, 165, 1955.
7. H. Moravetz, R. H. Gobran, J. Polymer Sci., 12, 133, 1954.
8. G. Allen, E. F. Caldin, Quart. Rev., 7, 255, 1953.
9. H. Moravetz, R. H. Gobran, J. Polymer Sci., 18, 455, 1955.
10. Shin-Yen Chang, H. Moravetz, J. Phys. Chem., 60, 782, 1956.

STUDIES IN GRAFT COPOLYMERIZATION. VI. FRACTIONATION OF GRAFT
COPOLYMERIZATION PRODUCTS OF VINYL CHLORIDE WITH
BUTYL METHACRYLATE—METHACRYLIC ACID COPOLYMER

A. A. Berlin, L. V. Stupen', V. I. Fedoseev, D. M. Yanovskii

S u m m a r y

The possibility of separating graft copolymerization products of vinyl chloride with the butyl methacrylate — methacrylic acid copolymer (BMK-5) by fractional precipitation or extraction has been investigated. The solubilities of polyvinylchloride and BMK-5 were found to be mutually affected when present together both in solution or in a coprecipitated mechanical mixture. This is explained by the formation of molecular associates of the homopolymers. The formation of associates does not permit isolation of homopolymer-free graft copolymer from the polymerization products nor to separate the coprecipitated mixture of homopolymers, despite the large difference in solubilities of polyvinylchloride and BMK-5.