

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

№ 4

1961

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXII. ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ ОСТАТКИ ТИОДИВАЛЕРИАННОЙ КИСЛОТЫ

Г. С. Колесников, Цэн Хань-мин

Ранее нами было показано, что упорядоченность структуры привитых сополимеров, получаемых взаимодействием полиметилметакрилата и смешанных сложных полиэфиров, зависит от природы прививаемых полиэфиров [1]. Если полиэфир является высокоупорядоченным (кристаллическим), то и привитый сополимер имеет упорядоченную структуру, если же полиэфир является аморфным, то структура привитого сополимера также остается аморфной.

Продолжая начатое ранее исследование привитых сополимеров, содержащих в боковых цепях остатки тиодивалериановой кислоты [2], мы синтезировали привитые сополимеры взаимодействием полиметилметакрилата (ПММА) с полиэтилентиодивалерианатом (ПЭТВ) и со смешанными полиэфирами, содержащими, наряду с остатками тиодивалериановой кислоты, остатки адипиновой (СПЭ-1), азеланиновой (СПЭ-2) или себациновой (СПЭ-3) кислот; во всех случаях в качестве двуосновного спирта был взят этиленгликоль. Смешанные полиэфиры были получены нагреванием смеси однородных полиэфиров, синтезированных взаимодействием равномолекулярных количеств этиленгликоля и соответствующей кислоты, сначала в токе азота, а затем в вакууме; однородные полиэфиры брали в таких количествах, чтобы молярное отношение остатков кислот в смешанном полиэфире было равно 1 : 1. Свойства полученных серусодержащих полиэфиров приведены в табл. 1; характеристическую вязкость определяли, используя растворы полиэфиров в хлорбензоле, а структуру — методом рентгеноструктурного анализа.

Из табл. 1 видно, что соотношение остатков кислот в смешанных полиэфирах является во всех случаях практически равномолекулярным и это позволяет сделать вывод о влиянии длины углеродной цепи в дикарбоновой кислоте на свойства смешанных полиэфиров, получаемых из этой кислоты, тиодивалериановой кислоты и этиленгликоля. Увеличение длины углеродной цепи в дикарбоновой кислоте приводит к повышению упорядоченности структуры смешанного полиэфира; это повышение упорядоченности не может быть отнесено за счет увеличения молекулярного веса смешанных полиэфиров, содержащих кислоты с более длинной углеродной цепью, так как характеристические вязкости полученных полиэфиров различаются весьма незначительно. Мы полагаем, что смешанные полиэфиры, содержащие остатки дикарбоновой кислоты с более длинной цепью, имеют более высокую степень упорядоченности потому, что такие полиэфиры, содержат более длинные жесткие фрагменты цепи, легче укладывающиеся в упорядоченные пачки, чем жесткие, но более короткие фрагменты. Кроме того, в случае смешанного полиэфира, содержащего остатки дикарбоновой кислоты с более длинной углеродной цепью, содержание сульфидных связей, сообщающих макромолекуле гибкость и облегчаю-

Таблица 1
Серусодержащие полиэфиры

Полиэфир из этиленгликоля и:	[η]	Внешний вид	Структура	Элементарный состав, %					
				найдено			вычислено ¹		
				C	H	S	C	H	S
Тиодивалерииновой кислоты	0,12	Жидкость	Аморфная	55,15	7,83	12,47	55,40	7,70	12,31
Тиодивалерииновой и адипиновой кислот	0,11	Масло	Аморфная с низкой упорядоченностью	55,18	7,60	7,30	55,56	7,40	7,40
Тиодивалерииновой и азелайновой кислот	0,11	Масло	Аморфная с высокой упорядоченностью	58,25	7,93	6,72	58,23	8,02	6,75
Тиодивалерииновой и себациновой кислот	0,095	Воск	Кристаллическая	59,16	8,40	6,50	59,02	8,19	6,56

¹ Для смешанных полиэфиров, содержащих равное число остатков обеих кислот.

ших образование неупорядоченных структур, будет меньше, чем в случае кислоты с короткой углеродной цепью.

Нагреванием равновесовых количеств ПММА и серусодержащих полиэфиров в хлорбензоле при 125° в течение 25 час. в токе азота и в присутствии соляной кислоты в качестве катализатора были получены привитые сополимеры, свойства которых приведены в табл. 2. Характеристическую вязкость привитых сополимеров определяли, используя растворы в хлорбензоле, а структуру — методом рентгеноструктурного анализа.

Таблица 2
Привитые сополимеры

Привитый сополимер получен из ПММА и:	Выход привитого сополимера от общего веса исходных веществ, %	Примеси исходному ПММА, вес. %	[η]	K'	Прочность при разрыве, кг/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Содержание серы в привитом сополимере, % (среднее)	Структура привитого сополимера
ПЭТВ	75,0	50	2,6	0,44	30	165	4,92	Аморфная
СПЭ-1	65,5	31	3,0	0,41	159	138	2,44	Аморфная упорядоченная
СПЭ-2	62,5	25	3,1	0,39	272	9	2,17	Аморфная высокоупорядоченная
СНЭ-3	60,0	20	3,2	0,38	340	6	2,00	Газокристаллическая

Из табл. 2 видно, что повышение упорядоченности структуры прививаемого полиэфира приводит к повышению упорядоченности привитого сополимера, увеличению его прочности при разрыве и уменьшению относительного удлинения при разрыве. Одновременно наблюдается увеличение характеристической вязкости и понижение константы Хаггинаса, что свидетельствует о большей асимметрии молекул привитых сополи-

меров в растворе, обладающих более жесткими цепями. Можно предполагать, что упорядоченность таких привитых сополимеров в твердом состоянии является следствием образования упорядоченных пачек, в создании которых участвуют боковые цепи разных молекул привитого сополимера. В растворе взаимодействие жестких боковых цепей одной макромолекулы проявляется слабее, чем взаимодействие гибких цепей и вследствие этого макромолекулы образуют менее симметричные клубки.

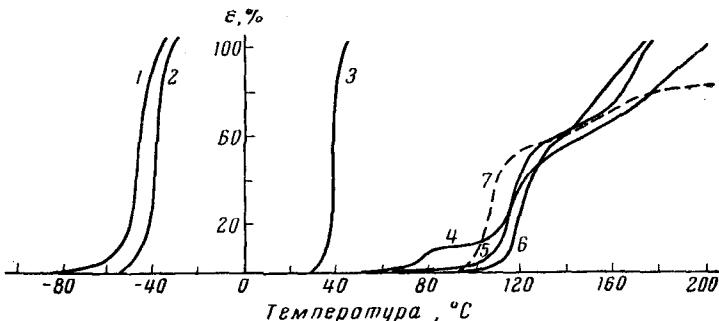


Рис. 1. Термомеханические свойства смешанных полиэфиров и привитых сополимеров:

1 — СПЭ-1; 2 — СПЭ-2; 3 — СПЭ-3; 4 — ПММА + СПЭ-1; 5 — ПММА + СПЭ-2; 6 — ПММА + СПЭ-3; 7 — исходный ПММА

На рис. 1 приведены термомеханические свойства исходных смешанных полиэфиров и полученных из них привитых сополимеров; определение термомеханических свойств проводили в приборе Цетлина и др. [3]. Из этого рисунка видно, что увеличение упорядоченности исходного смешанного полиэфира приводит к повышению температуры размягчения привитого сополимера, полученного из этого полиэфира и ПММА, как это наблюдалось нами и ранее [1].

Были получены привитые сополимеры взаимодействием ПММА с полиэтилентиодивалерианатом, взятыми в различных соотношениях; условия синтеза были такие же, как указано выше.

Полученные результаты приведены в табл. 3; характеристические вязкости определяли, используя растворы привитых сополимеров в хлорбензоле. Структура полученных привитых сополимеров по данным рентгеноструктурного анализа была аморфной.

Таблица 3
Привитые сополимеры из ПММА и ПЭТВ

Содержание в исходной смеси, вес. %		Выход привитого сополимера от общего веса исходных веществ, %	Привес к исходному ПММА, вес. %	[η]	K'	Элементарный состав, %		
ПММА	ПЭТВ					C	H	S
100	0	—	—	4,2	0,35	59,90	7,95	—
74	26	78,6	18	3,3	0,40	58,37	8,01	2,43
50	50	75,0	50	2,6	0,44	57,59	7,90	4,92
35,7	64,3	62,5	90	2,0	0,46	56,91	7,88	6,23
0	100	—	—	—	—	55,15	7,83	12,47

Из табл. 3 видно, что изменение свойств и содержания серы в привитых сополимерах в зависимости от соотношения исходных веществ аналогичны наблюдавшимся у привитых сополимеров, полученных нами ранее из ПММА и полипентаметилентиодивалерианата [2]. Механические свой-

ства привитых сополимеров, полученных из ПММА и ПЭТВ, приведены на рис. 2, термомеханические свойства — на рис. 3.

Рассмотрение пленок привитого сополимера, полученного из ПММА и СПЭ-3, под микроскопом в поляризованном свете показало, что пленки содержат сферолиты (рис. 4, а); следует отметить, что они выражены значительно слабее, чем сферолиты в пленках из СПЭ-3 (рис. 4, б). СПЭ-3,

помимо сферолитов, образованных из упорядоченных пачек макромолекул, содержит также сферолиты из монокристаллов (рис. 4, в) и монокристаллы (рис. 4, г); увеличенные фотографии двух монокристаллов при-

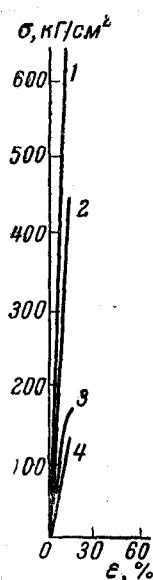


Рис. 2

Рис. 2. Механические свойства привитых сополимеров, полученных из ПММА и ПЭТВ:

1 — исходный ПММА; 2 — привитый сополимер, содержащий 2,43% S; 3 — то же, 4,92% S; 4 — то же, 6,23% S

Рис. 3. Термомеханические свойства привитых сополимеров, полученных из ПММА и ПЭТВ:

1 — привитый сополимер, содержащий 2,43% S; 2 — то же, 4,92% S; 3 — то же, 6,23% S

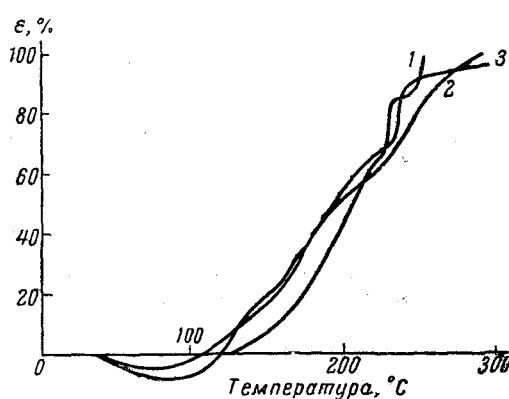


Рис. 3

ведены на рис. 4, д и е. Кристаллическое строение этого смешанного полиэфира подтверждается электронограммой (рис. 5). Таким образом, даже в привитых сополимерах, где содержание боковых цепей из СПЭ-3 невелико и их подвижность ограничена вследствие того, что они «привязаны» к основным цепям ПММА, макромолекулы смешанного сложного полиэфира все же образуют области упорядоченной структуры, наблюдаемые оптическим методом.

Экспериментальная часть

Полиэфиры были получены нагреванием равномолярных количеств этиленгликоля и соответствующей дикарбоновой кислоты в токе азота. Температурный режим при синтезе ПЭТВ: 100°—6 час., 120°—2 часа, 140°—4 часа, 170°—3 часа; при синтезе остальных полиэфиров: 150°—6 час., 160°—3 часа, 170°—6 час.

Смешанные полиэфиры были получены нагреванием смесей однородных полиэфиров, взятых в таких количествах, чтобы соотношение остатков кислот в смешанном полиэфире было равно 1 : 1. Температурный режим: в токе азота 170°—2 часа, 180°—4 часа, 190°—1 час, в вакууме (~2 мм) 180°—5 час., 195°—1 час, 210°—5 час., 220°—2 часа, 230°—3 часа, 240°—2 часа.

Привитые сополимеры получали по ранее описанной методике [4].

Авторы приносят искреннюю благодарность Г. Л. Слонимскому и его сотрудникам за определение механических и термомеханических свойств

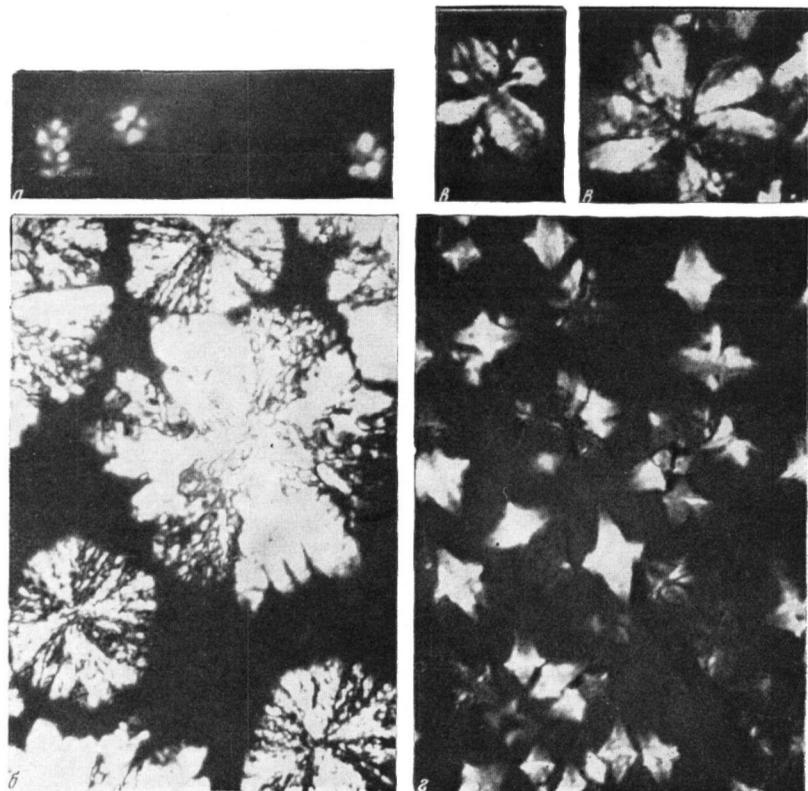


Рис. 4. Микрофотографии:

a — сферолиты привитого сополимера из ПММА и СПЭ-3; *b* — сферолиты СПЭ-3 из пачек макромолекул; *c* — сферолиты СПЭ-3 из монокристаллов; *d*, *e* — монокристаллы СПЭ-3

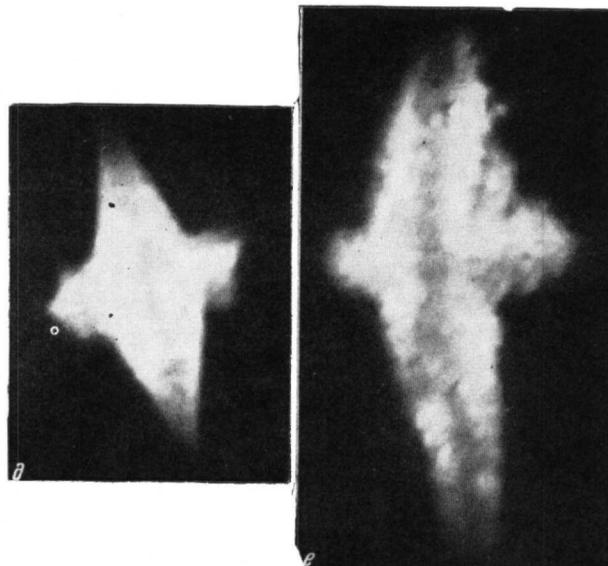
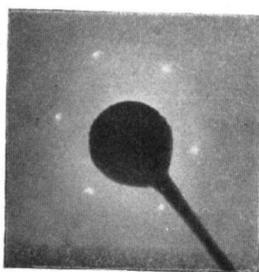


Рис. 5. Электронограмма СПЭ-3



и А. И. Китайгородскому и его сотрудникам за рентгеноструктурный анализ полизифиров и привитых сополимеров. Пользуемся случаем выразить благодарность В. А. Каргину и сотрудникам кафедры высокомолекулярных соединений МГУ им. Ломоносова за предоставленную возможность проведения микроскопического и электронографического исследований полученных продуктов.

Выводы

1. Получены привитые сополимеры взаимодействием полиметилметакрилата с полиэтилентиодивалерианатом и серусодержащими смешанными сложными полизифирами.
2. Показано образование высокоупорядоченных структур в смешанных сложных серусодержащих полизифирах.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1566, 1959.
2. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 2, 947, 1960.
3. Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лаб., 31, 352, 1956.
4. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1336, 1959.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXXII. GRAFT COPOLYMERS WITH THIODIVALERIC ACID SIDE CHAIN RESIDUES

H. S. Kolesnikov, Tsen Khan-min

Summary

Graft copolymers have been obtained by reaction of polymethylmethacrylate with polyethylenethiodivalerate and mixed polyesters containing besides thiodivaleric acid residues the residues of adipic, azelaic and sebacic acids. The properties of the resultant polymers were investigated. It was found that regularity in the graft copolymers increases with increase in the number of hydrocarbon atoms in the dicarboxylic acid. In the mixed polyesters obtained from thiodivaleric and adipic acids and ethylene glycol, spherulites of ordered macromolecular packets and of monocrystals, and monocrystals have been revealed.