

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXIII. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
С ПОЛИОКСИПЕЛАРГОНАТОМ, СОДЕРЖАЩИМ КОНЦЕВУЮ МЕТАКРИЛЬНУЮ
ГРУППУ

Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин

Ранее нами было показано, что прививка боковых цепей, способных к кристаллизации, к аморфному полиметилметакрилату приводит к образованию привитых сополимеров упорядоченной структуры [1—3]. Мы попытались получить привитые сополимеры упорядоченной структуры сополимеризацией метилметакрилата с мономером, содержащим ненасыщенную группу, способную к полимеризации, и обладающим длинной цепью, способной к кристаллизации. В качестве такого мономера нами был выбран продукт взаимодействия полиоксипеларгоната, полученного поликонденсацией ω -оксипеларгоновой кислоты, с хлорангидридом метакриловой кислоты. Этот продукт (обозначаемый далее как ненасыщенный полиоксипеларгонат) содержит только одну ненасыщенную концевую группу и, по данным рентгеноструктурного анализа, обладает кристаллической структурой. Исходный полиоксипеларгонат (НПОП) имел характеристическую вязкость 0,2 (бензол, 20°).

Из полученного ненасыщенного полиоксипеларгоната (НПОП) и метилметакрилата (ММА) были получены сополимеры различного состава полимеризацией в блоке в присутствии 1 вес. % перекиси бензоила при 75° в течение 6 час. Сополимеры переосаждали из 2—3%-ного раствора в хлорбензоле в 10-кратный объем метанола, отфильтровывали, промывали метанолом и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Для освобождения сополимеров от непрореагировавшего НПОП их растворяли в горячем ацетоне, охлаждали и отфильтровывали нерастворимый в холодном ацетоне НПОП. Из фильтрата привитые сополимеры осаждали метанолом. При большом содержании НПОП (40 вес.% и выше) в исходной смеси образующиеся продукты сополимеризации не растворяются в холодном ацетоне, и в этих случаях определяли выход и свойства смесей продуктов, не освобожденных от НПОП и очищенных только переосаждением метанолом. Все полученные привитые сополимеры растворяются в горячем этиловом спирте, что указывает на отсутствие или незначительное содержание полиметилметакрилата в привитых сополимерах. У сополимеров были определены элементарный состав, характеристическая вязкость (растворитель — бензол, 20°), структура (методом рентгеноструктурного анализа) и вычислена константа Хаггинса. Полученные результаты приведены в таблице.

Из таблицы видно, что с увеличением содержания НПОП в исходной смеси веществ до 8—10 вес.% характеристическая вязкость привитых сополимеров понижается, а затем становится постоянной до содержания НПОП, равного 20 вес.%. Дальнейшее повышение содержания НПОП в исходной смеси приводит к увеличению характеристической вязкости. Константа Хаггинса сначала возрастает, а затем вновь уменьшается, причем ее максимальные значения приходятся на область концентраций НПОП (в исходной смеси), для которой значения характеристической вязкости

привитых сополимеров являются минимальными. По мере увеличения содержания НПОП в исходной смеси структура образующегося привитого сополимера становится все более упорядоченной. Повышение упорядоченности с увеличением числа привитых боковых цепей наблюдалось нами ранее у привитых сополимеров, получаемых взаимодействием полиметилметакрилата с полиэфирами [2].

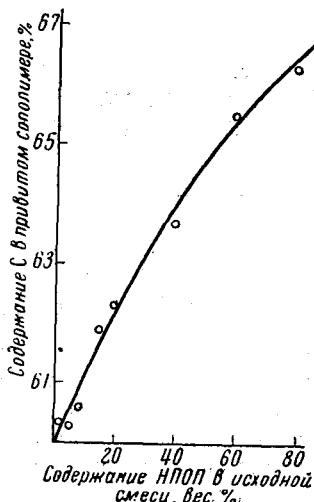


Рис. 1. Изменение состава привитых сополимеров в зависимости от содержания НПОП в исходной смеси

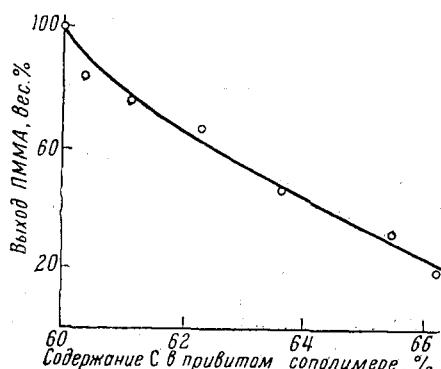


Рис. 2. Зависимость выхода ПММА после метанолиза от состава привитых сополимеров

Для оценки длины основных цепей, образующихся в результате сополимеризации метилметакрилата и НПОП, несколько образцов привитых сополимеров были подвергнуты метанолизу, в результате которого был получен полиметилметакрилат (по данным элементарного анализа) аморфной структуры (по данным рентгеноструктурного анализа). Выход полученного полиметилметакрилата (вес. %) понижался по мере увеличения содержания НПОП в смеси исходных веществ, взятой для синтеза привитого сополимера, т. е. по мере увеличения степени прививки.

Из рис. 1 видно, что повышение содержания углерода в привитых сополимерах связано определенной зависимостью с содержанием НПОП в исходной смеси веществ и может служить мерой степени прививки для данной системы. По мере увеличения содержания углерода в привитом сополимере выход полиметилметакрилата (ПММА), получаемого в результате метанолиза, уменьшается (рис. 2), что подтверждает высказанное предположение о возможности оценки степени прививки по содержанию углерода в привитом сополимере.

У образцов ПММА, полученных метанолизом привитых сополимеров, была определена характеристическая вязкость (в бензоле, 20°) и вычислена константа Хаггинса.

Полученные результаты приведены на рис. 3 и 4; на этих же рисунках приведены кривые для привитых сополимеров до метанолиза. Из рис. 3 видно, что характеристическая вязкость привитых сополимеров меньше характеристической вязкости ПММА, регенерированного из этих привитых сополимеров; константа Хаггинса регенерированного ПММА меньше константы Хаггинса соответствующего привитого сополимера. Это указывает на большую симметрию молекул привитых сополимеров в растворе по сравнению с молекулами ПММА; аналогичное явление наблюдалось нами ранее при синтезе привитых сополимеров взаимодействием ПММА с полиэфирами [2].

Понижение характеристической вязкости привитых сополимеров и регенерированного из них ПММА при увеличении содержания НПОП в исходной смеси веществ можно, по-видимому, объяснить следующим образом, если принять, что НПОП является более активным мономером, чем ММА. При избытке ММА в смеси мономеров НПОП действует как замедлитель полимеризации, поскольку он (как более активный мономер) склонен

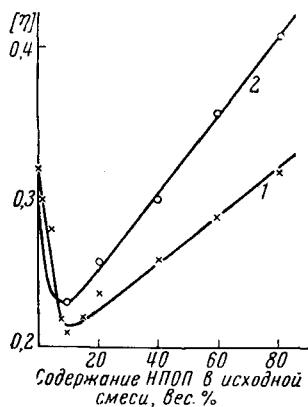


Рис. 3. Изменение характеристической вязкости в зависимости от содержания НПОП в исходной смеси:

1 — привитые сополимеры; 2 — ПММА, полученный метанолизом привитых сополимеров

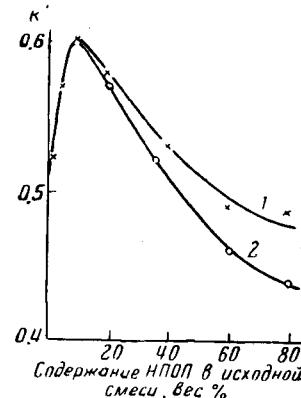


Рис. 4. Изменение константы Хаггинаса в зависимости от содержания НПОП в исходной смеси:

1 — привитые сополимеры; 2 — ПММА, полученный метанолизом привитых сополимеров

нен реагировать с любыми присутствующими в системе радикалами. Образующийся в результате такого взаимодействия радикал является менее активным, чем радикал, образующийся при реакции растущего полимерного радикала с ММА. Неактивный полимерный радикал обладает малой склонностью к реакции с ММА, концентрация которого в реакционной смеси велика, и в результате происходит образование относительно коротких цепей. При увеличении концентрации НПОП образуются главным образом менее активные полимерные радикалы, но замедляющее действие НПОП уменьшается, так как эти менее активные радикалы способны реагировать с более активными молекулами НПОП. В результате происходит образование сополимеров большего молекулярного веса, что находит свое отражение в повышении характеристической вязкости. Следует иметь в виду, что одновременно с взаимодействием полимерных радикалов с молекулами полимеризующихся веществ по двойной связи могут иметь место реакции переноса цепи в результате взаимодействия полимерных радикалов как с основными, так и с боковыми цепями образующихся привитых сополимеров. Поэтому предлагаемое объяснение не отражает всей сложности процессов, которые могут происходить при сополимеризации ММА с НПОП и являются лишь первой попыткой объяснения полученных результатов. Подтверждением высказанного предположения о различной активности ММА и НПОП является понижение выхода привитых сополимеров при увеличении содержания НПОП в исходной смеси до 10 вес. % и повышение выхода привитых сополимеров при дальнейшем возрастании содержания НПОП, как это видно из таблицы.

На рис. 5, а и б представлены термомеханические кривые, снятые для привитых сополимеров, полученных при различных соотношениях НПОП и ММА. Из этого рисунка видно, что наибольшей температурой размягчения обладают привитые сополимеры, полученные при содержании НПОП

Привитые сополимеры, полученные сополимеризацией метилметакрилата и ненасыщенного полиоксиселаргоната

Состав исходной смеси, вес. %		Выход сополимера, вес %	[η]	K'	Элементарный состав, %		Структура привитого сополимера
MMA	НПОП				C	H	
100	—	78,0	0,32	0,49	60,00	8,06	Аморфная
98	2	59,5	0,30	0,52	60,35	8,07	То же
95	5	55,5	0,28	0,57	60,30	7,99	Аморфная с низкой упорядоченностью
92	8	52,5	0,22	0,59	60,61	8,25	То же
90	10	54,5	0,21	0,60	61,10	8,30	Аморфная упорядоченная
85	15	55,5	0,22	0,59	61,90	8,62	Аморфная с высокой упорядоченностью
80	20	65,0	0,24	0,58	62,28	8,76	Кристаллическая
60	40	85,5	0,26	0,53	63,65	8,92	То же
40	60	88,5	0,29	0,49	65,47	9,41	» »
20	80	92,0	0,32	0,49	66,23	9,83	» »

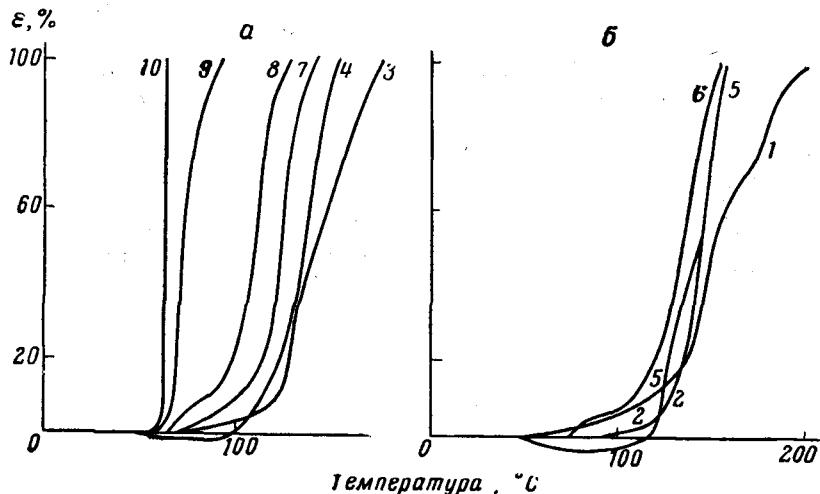


Рис. 5, а, б. Термомеханические свойства привитых сополимеров, полученных из исходных смесей, содержащих НПОП, вес. %:
1 — 2; 2 — 5; 3 — 8; 4 — 10; 5 — 15; 6 — 20; 7 — 40; 8 — 60; 9 — 80; 10 — 100

в исходной смеси, равном 5—8 вес. %, несмотря на то что в этих условиях образуются наиболее короткие основные цепи. Дальнейшее увеличение содержания НПОП приводит к снижению температуры размягчения, которая начинает приближаться к температуре размягчения растворимой части полимера, полученного полимеризацией НПОП в тех же условиях, в каких были синтезированы привитые сополимеры. Полимеризация НПОП привела к образованию продукта, 63,6 вес. % которого растворялись в хлорбензоле, а 36,4 вес. % в хлорбензоле не растворялись; общий выход продуктов полимеризации был равен 58,8 вес. % от взятого НПОП. По данным рентгеноструктурного анализа, растворимая и нерастворимая части имеют кристаллическую структуру. Характеристическая вязкость растворимой части гомополимера оказалась равной 0,39 (бензол, 20°), а константа Хаггинаса — 0,12. Предельная степень набухания нерастворимой части в хлорбензоле равна 2680 %. По содержанию углерода и водорода растворимая и нерастворимая части практически не различаются.

Растворимая часть. Найдено, %: С 68,45; Н 10,23.
Нерастворимая часть. Найдено, %: С 68,46; Н 10,13.

Для ПОП, без учета концевых групп, содержание углерода и водорода вычислено равным 69,19 и 10,33 %, соответственно. Образование нера-

творимого полимера при полимеризации НПОП указывает на возможность переноса цепи с участием боковых полиэфирных цепей. Высокое значение предельной степени набухания указывает на малую плотность сетки в образовавшемся трехмерном полимере.



Рис. 6. Морфологическая картина полимерных сферолитов в поляризационном микроскопе между скрещенными николями
а — ПОП; б — сополимер из 20 вес.% ММА и 80 вес.% НПОП

Рассмотрение пленки привитого сополимера, полученного из 20 вес.% ММА и 80 вес.% НПОП, в поляризационном микроскопе между скрещенными николями показало, что в этих пленках содержатся сферолиты (рис. 6, б); аналогичную картину мы наблюдали ранее [3] у привитых сополимеров, в которых основная цепь состояла из полиметакриловой кислоты, а боковые цепи — из полиоксипелargonата. На рис. 6, а показаны сферолиты, наблюдавшиеся в пленках из ПОП. Наличие в привитом сополимере боковых цепей, способных образовывать упорядоченные области, приводит к тому, что и привитый сополимер приобретает упорядоченную структуру. Таким образом, привитые сополимеры, в которых упорядоченная надмолекулярная структура образуется в ходе их синтеза, могут быть получены сополимеризацией различных ненасыщенных соединений с полимерными веществами, содержащими одну ненасыщенную группировку, способную к полимеризации, и способными образовывать высокоупорядоченные (кристаллические) структуры. Таким путем могут быть получены привитые сополимеры с известной длиной боковых цепей и с известным среднестатистическим их распределением.

Экспериментальная часть

9-Хлорпелargonовая кислота [4]. 150 г 1,1,1,9-тетрахлорнонана и 450 г 92—93%-ной серной кислоты помещают в колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, и нагревают при энергичном перемешивании в течение 2—2,5 час. при 65—80°. Охлажденную реакционную смесь выливают на лед, которого берут такое количество, чтобы образовалась 30—40%-ная серная кислота. Выделившуюся 9-хлорпелargonовую кислоту экстрагируют 500 мл хлороформа или четыреххлористого углерода, экстракт дважды промывают водой и сушат хлористым кальцием. Отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Выделяют 9-хлорпелargonовую кислоту с т. кип. 136—137°/3 мм, т. пл. 19—20°, n_D^{20} 1,460.

Найдено, %: С 56,10; Н 18,83; Cl 18,44.
 $C_9H_{17}O_2Cl$. Вычислено, %: С 56,10; Н 8,90; Cl 18,40.

9-Оксипелargonовая кислота. В основу синтеза положена методика получения ω -оксикислот из ω -хлоркислот, предложенная Несмияновым и Захаркиным [4], с тем отличием, что реакцию проводят при более высокой температуре

и при большей концентрации щелочи. 100 г 9-хлорпеларгоновой кислоты и 40 г едкого натра растворяют в 250 мл воды и прибавляют раствор 65 г соды в 350 мл воды. Смесь помещают во вращающийся автоклав и нагревают 3 часа при 185—200°. Охлаждают и прибавляют к полученному раствору 10%-ную серную кислоту до pH 5—6, отфильтровывают выпавшую 9-оксипеларгоновую кислоту, промывают ее холодной водой и хорошо отжимают. Растворяют кислоту в 300—400 мл эфира, сушат сернокислым магнием и отгоняют эфир. Получают 82,4 г 9-оксипеларгоновой кислоты; выход 91% от теоретического.

Найдено, %: С 62,02; Н 10,28.
С₉H₁₈O₃. Вычислено, %: С 62,04; Н 10,41.

Полиоксипеларгонат получают поликонденсацией 9-оксипеларгоновой кислоты. Температурный режим: в токе азота при 150° — 10 час., при 170° — 2 часа, при 185° — 3 часа, при 200° — 2 часа, затем в вакууме (2—3 мм) при 180° — 3 часа, при 200° — 2 часа.

Неизвестный полиоксипеларгонат. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 10 г полиоксипеларгоната (с характеристической вязкостью 0,20) и 40 мл абсолютного бензола. К полученному раствору прибавляют 5 мл абсолютного пиридина и затем при энергичном перемешивании и охлаждении прибавляют по каплям в течение часа 20 мл хлорангидрида метакриловой кислоты; необходимо следить за тем, чтобы температура реакционной смеси была равна 10—15°. По окончании прибавления хлорангидрида перемешивание продолжают 2—3 часа при комнатной температуре, затем в течение 20 мин. при 40° охлаждают и прибавляют 60 мл абсолютного бензола. Полученный раствор вносят по каплям в 10-кратный объем метанола при энергичном перемешивании, оставляют на ночь, отфильтровывают осадок, промывают метанолом и сушат в вакууме при 30° до постоянного веса. Выход иенасыщенного полиоксипеларгоната 8,6 г; характеристическая вязкость 0,20 (бензол, 20°).

Найдено, %: С 68,42; Н 10,26.

Авторы приносят искреннюю благодарность Р. Х. Фрейдлиной за любезно предоставленный 1,1,1,9-тетрахлоронан и Г. Л. Слонимскому и А. И. Китайгородскому и их сотрудникам за определение термомеханических свойств и проведение рентгеноструктурного анализа синтезированных полимеров.

Выводы

1. Показано, что сополимеризацией метилметакрилата и продукта взаимодействия полиоксипеларгоната с хлорангидридом метакриловой кислоты могут быть получены привитые сополимеры упорядоченной структуры.

2. Изучено влияние соотношения исходных веществ на выход и свойства привитых сополимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 X 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; 1, 1733, 1959; 2, 947, 1960; 2, 1717, 1960; 3, 637, 1961.
- Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.
- А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 224.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXXIII. COPOLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE WITH POLYHYDROXYPELARGONATE CONTAINING A METHACRYLIC END GROUP

H. S. Kolesnikov, Tsen Khan-min

Summary

Polyhydroxypelargonate with a methacrylic end group has been synthesized by reacting methacrylil chloride with a polyester prepared by polycondensation of 9-hydroxypelargonic acid. Copolymerization of this unsaturated polyester with methylmethacrylate affords graft copolymers of ordered structure. The effect of the initial component ratio on the yield and properties of the resultant graft polymers has been investigated.