

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXIV. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ОДНОВРЕМЕННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Г. С. Колесников, Цээн Хань-мин

Ранее нами было показано, что нагреванием смесей метакриловой и ω -оксипеларгоновой кислот или смесей метакриловой кислоты и полиоксипеларгоната могут быть получены привитые сополимеры, основную цепь в которых образует полиметакриловая кислота, а боковые ветви — полиоксипеларгонат [1]. Продолжая начатое исследование, мы попытались указанными выше путями получить привитые сополимеры, в которых основная цепь образована полиметилметакрилатом, а боковые ветви — полиоксипеларгонатом; мы попытались также изучить свойства привитых сополимеров, полученных таким путем.

В первой серии опытов мы исходили из мономерного метилметакрилата (ММА) и ω -оксипеларгоновой кислоты (ОПК). Смеси исходных веществ различного состава, содержащие 0,1% (от веса смеси) *n*-толуулсульфокислоты, нагревали в токе азота 3 часа при 75°, затем 6 час. при 110°, 4 часа при 140° и, наконец, 8 час. при 160°. Продукты реакции растворяли в бензоле и осаждали метанолом, промывали метанолом и сушили при 50° в вакууме до постоянного веса. Для полученных привитых сополимеров были оп-

Таблица 1

Привитые сополимеры, полученные из метилметакрилата и ω -оксипеларгоновой кислоты

Состав исходной смеси, мол. %		Выход привитого сополимера, % от веса MMA + ОПК	[η], дл/г	Константа Хаггинса	Внешний вид привитого сополимера	Растворимость в:			
MMA	ОПК					бензоле	горячем спирте	ацетоне	
								на ходу	при нагревании
0	100	80,0	0,125	—	Воскообразный непрозрачный	+	+	—	+
10	90	73,8	0,135	2,14	То же	+	+	—	+
30	70	61,3	0,15	1,96	» »	+	+	+	+
50	50	65,6	0,29	1,55	Твердый непрозрачный	+	+	+	+
70	30	70,4	0,50	0,80	То же	+	+	+	+
90	10	81,0	0,74	0,34	Твердый прозрачный	+	+	+	+
100	0	94,0	0,85	0,25	То же	+	+ ¹	+	+

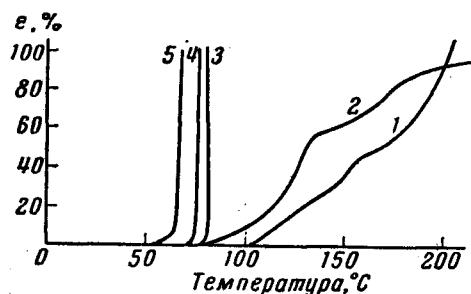
¹ При продолжительном кипячении.

пределены характеристические вязкости, вычислены константы Хаггинса, проведен рентгеноструктурный анализ и определены термомеханические свойства и растворимость. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания ОПК в исходной смеси веществ характеристическая вязкость привитого сополимера уменьшается и увеличивается константа Хаггинса; одновременно снижается температура размягчения привитых сополимеров, как это видно из рис. 1 на вклейке к стр. 1208. По данным рентгеноструктурного анализа все полученные привитые сополимеры имеют упорядоченную структуру, но эта упорядоченность уменьшается по ме-

Рис. 1. Термомеханические свойства привитых сополимеров

Соотношение ОПК: ММА: 1—0,1:0,9;
2—0,5:0,5; 3—0,7:0,3; 4—0,9:0,1; 5—
1:0



ре увеличения содержания ММА в исходной смеси веществ (см. рис. 2).

Для выяснения влияния соотношения исходных веществ на размеры основной цепи привитого сополимера мы подвергли метанолизу некоторые из полученных привитых сополимеров по методике, описанной ранее [3]. Во всех случаях был получен полиметилметакрилат, для которого была определена характеристическая вязкость (в бензоле при 20°) и вычислен молекулярный вес по формуле $[\eta] = 8,35 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.73}$. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что увеличение содержания ОПК в исходной смеси приводит к снижению молекулярного веса ПММА, получаемого метанолизом привитых сополимеров. Это снижение молекулярного веса (уменьшение длины основной цепи) можно объяснить тем, что ОПК и полиоксицеллеронат (ПОП) являются переносчиками цепи вследствие наличия в них подвижных атомов водорода на концах цепи и большого числа групп CH_2 , от которых растущие полимерные радикалы могут отрывать атомы водорода.

На рис. 3 показаны микрофотографии пленок привитых сополимеров различного состава, снятые в поляризованном свете; для сравнения приведена микрофотография ПОП. Из этого рисунка видно, что привитые сополимеры содержат сферолиты, причем по мере увеличения содержания ММА в исходной смеси сферолиты становятся все менее и менее правильными и при высоком содержании ММА (рис. 3, 2) удается обнаружить только отдельные нерезко выраженные упорядоченные образования. Пленки для исследования получали из 1%-ных растворов привитых сополимеров в хлорбензоле.

Взаимодействие ММА и ω -оксиэнантовой кислоты (ОЭК) в условиях, указанных выше, приводит также к образованию привитых сополимеров. Так, из равномолярных количеств ММА и ОЭК был получен привитый сополимер с выходом 64% (от веса исходных веществ) с характеристической вязкостью 0,28 дл/г; по данным рентгеноструктурного анализа этот сополимер имеет кристаллическую структуру. Константа Хаггинса была равна 0,75. Термомеханические свойства полиоксиэнаната и привитого сополимера, полученного из ММА и ОЭК, приведены на рис. 4, а. Метанолизом этого привитого сополимера был получен ПММА с характеристической вязкостью 0,44 дл/г и константой Хаггинса 0,40.

Мы полагаем, что образование привитых сополимеров при взаимодействии метилметакрилата и алифатических ω -оксикарбоновых кислот происходит в результате реакций полимеризации, поликонденсации и пере-

К сн. В. В. Коршака, Е. С. Кронгауз, Н. Н. Грибковой, В. А. Васнеева

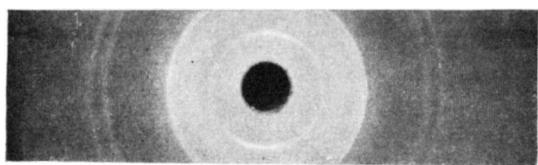


Рис. 3. Рентгенограммы полиметаллического производного 4,4'-бис-(ацетоацетил)этиленди-фенилового эфира с бериллием

К сн. Г. С. Колесникова, Цзэн Хань-мин

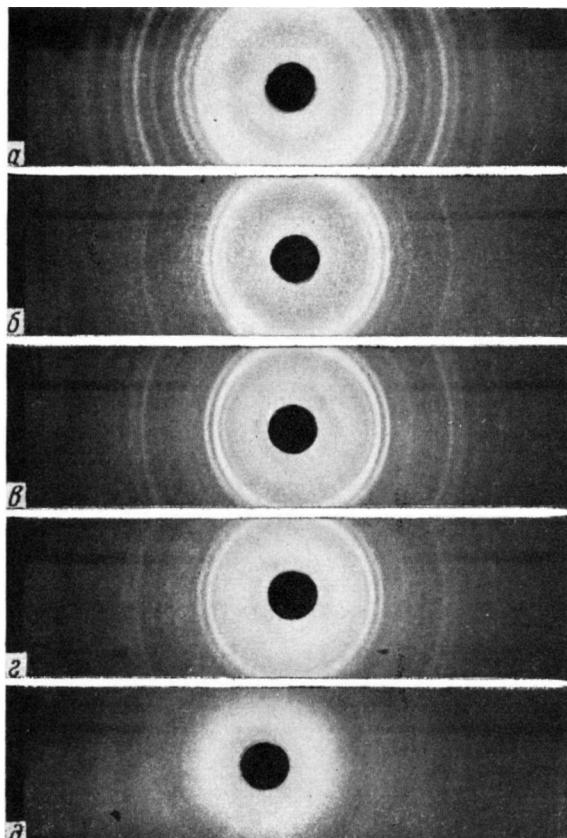


Рис. 2. Рентгенограммы привитых сополимеров
Соотношение ММА: ОИК: $\alpha = 0,1 : 0,9$; $\beta = 0,3 : 0,7$;
 $\gamma = 0,5 : 0,5$; $\delta = 0,7 : 0,3$; $\epsilon = 0,9 : 0,1$

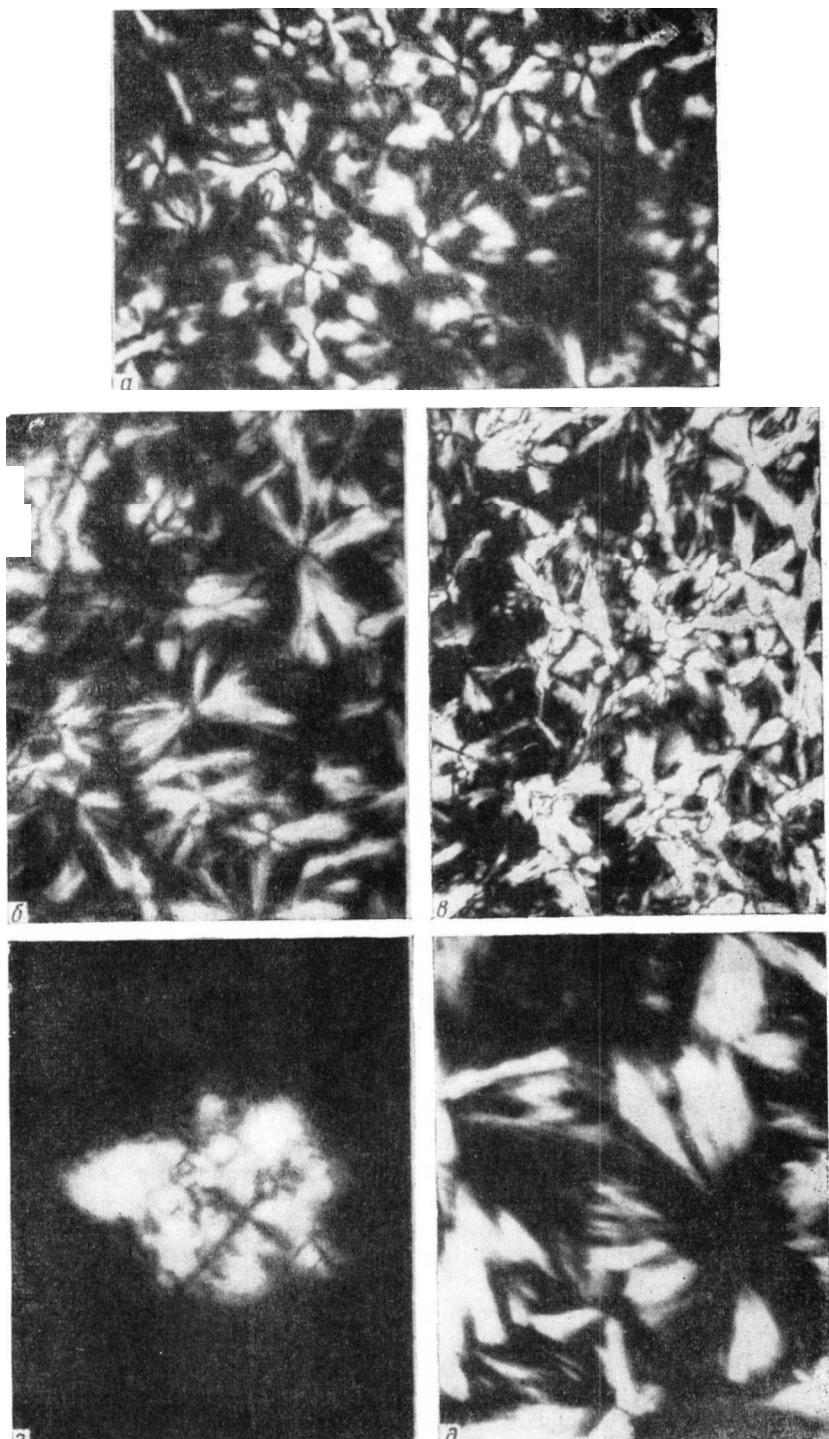


Рис. 3. Микрофотографии привитых сополимеров в поляризованном свете

Соотношение ММА : ОПК: $a - 0,3 : 0,7$; $b - 0,5 : 0,5$; $c - 0,7 : 0,3$; $d - 0,9 : 0,1$;
 $e - 0 : 1$

этерификации. Эти реакции могут происходить как одновременно (что, по нашему мнению, является более вероятным), так и последовательно. В ходе образования привитых сополимеров могут иметь место следующие основные процессы: 1) полимеризация ММА, поликонденсация ω -оксикарбоновой кислоты, переэтерификация между ПММА и полиэфиром; 2) переэтерификация между ММА и ω -оксикарбоновой кислотой, полимеризация продукта переэтерификации, поликонденсация с образованием боковых ветвей; 3) поликонденсация ω -оксикарбоновой кислоты, переэтерификация между ММА и полиэфиром, полимеризация продукта переэтерификации; 4) полимеризация ММА, переэтерификация, поликонденсация с образованием боковых ветвей; 5) переэтерификация между ММА и

Таблица 2

**Полиметилметакрилат (ПММА), полученный метанолизом
привитых сополимеров**

Состав исходной смеси, мол. %		Выход ПММА, % от веса привито- го сополимера	$[\eta]$, дл/г	Молекуляр- ный вес
ММА	ОПК			
30	70	8	—	—
50	50	46	0,54	51·000
70	30	62	0,78	193·000
90	10	96	0,83	289·000
100	—	—	0,85	309·000

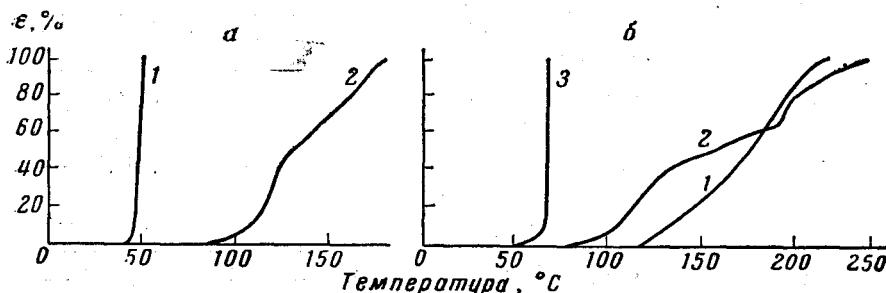


Рис. 4. Термомеханические свойства привитых сополимеров: а — полиоксиэтаната (1) и привитого сополимера из полиоксиэтаната и ММА (2); б — соотношение ПОП: ММА: 1—1 : 4; 2—1 : 2; 3—ПОП

ω -оксикарбоновой кислотой, поликонденсация, полимеризация продукта поликонденсации; б) взаимодействие макромолекул привитого сополимера, приводящее к выравниванию числа боковых ветвей и их длины в результате реакции эфиролиза.

В силу сложности картины синтеза привитых сополимеров этим методом мы можем рассматривать только зависимость свойств конечных продуктов от соотношения исходных веществ.

Во второй серии опытов мы исходили из мономерного ММА и ПОП, полученного поликонденсацией ОПК по методике, описанной ранее [2]. Смесь исходных веществ нагревали в токе азота в присутствии 0,1 вес. % *n*-толуолсульфокислоты (от взятого ПОП); температурный режим реакции: 6 час. при 60°, 6 час. при 80° и 3 часа при 100°. Продукты реакции обрабатывали так же, как указано выше. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Из таблицы видно, что увеличение содержания ПОП в исходной смеси приводит к повышению содержания привитых боковых ветвей, о чем свидетельствует уменьшение выхода ПММА после метанолиза привитого

Таблица 3
Привитые сополимеры, полученные из метилметакрилата и полиоксиеларонаата

Состав исходной смеси, вес. %		Выход привитого сополимера, % от веса исходных веществ	[η], дЛ/г	Константа Хаггинса	Структура	Регенерированный ПММА		
MMA	ПОП					выход, % от веса привитого сополимера	[η], дЛ/г	константа Хаггинса
80	20	76,4	0,87	0,36	Аморфная	86	0,94	0,34
67	33	61,3	0,63	0,45	Кристаллическая	68	0,82	0,42

сополимера. В соответствии с повышением степени прививки возрастает и упорядоченность привитого сополимера. Наблюдающееся уменьшение длины основной цепи, проявляющееся в понижении характеристической вязкости ПММА, полученного метанолизом привитых сополимеров, может быть объяснено тем, что ПОП является переносчиком цепи при реакции полимеризации, о чем уже упоминалось выше. Термомеханические свойства полученных привитых сополимеров приведены на рис. 4, б.

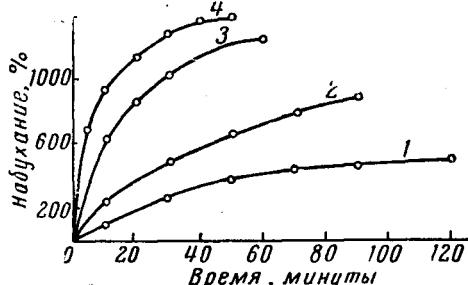


Рис. 5. Кинетика набухания в хлорбензоле нерастворимых продуктов сополимеризации стирола и MMA в присутствии ПЭА.

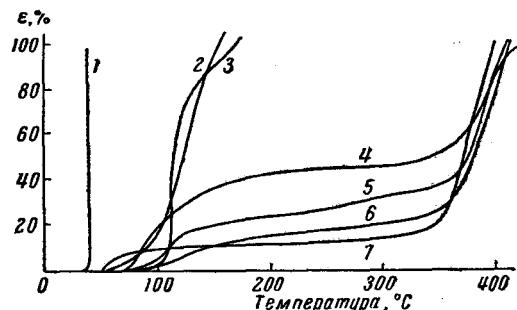
Соотношение стирол: MMA:ПЭА: 1—0 : 1 : 0,2; 2—0,2 : 0,8 : 0,2; 3—0,4 : 0,6 : 0,2; 4—0,6 : 0,4 : 0,2

Полимеризация MMA в присутствии полиоксиэтилената (соотношение MMA : полиоксиэтиленат = 2 : 1) в указанных выше условиях привела к образованию привитого сополимера кристаллической структуры с выходом 67% от веса исходных веществ.

Была проведена сополимеризация стирола с метилметакрилатом в присутствии полиэтиленазелайната (ПЭА) с целью получения привитых сополимеров с различной частотой прививки. Соотношение стирол: MMA из-

Рис. 6. Термомеханические свойства продуктов сополимеризации стирола и MMA в присутствии ПЭА

Соотношение стирол: MMA:ПЭА: 1—0 : 0 : 1; 2—0,6 : 0,4 : 0,2 (продукт, растворимый в хлорбензоле); 3—0,8 : 0,2 : 0,2; 4—0,6 : 0,4 : 0,2 (продукт, нерастворимый в хлорбензоле); 5—0,4 : 0,6 : 0,2; 6—0,2 : 0,8 : 0,2; 7—0,1 : 0,2



менялось, а количество ПЭА составляло 20 вес. % от суммы ненасыщенных мономеров. Катализатором служила *n*-толуолсульфокислота (1 вес. % от ПЭА). Реакцию проводили в блоке: нагревание при 60° продолжалось 10 час., при 80° 15 час. и при 100° 9 час. Продукты реакции были разделены на часть, растворимую в хлорбензоле, и на часть, в нем нерастворимую. Нерастворимые в хлорбензоле продукты реакции являются аморфными, а растворимые — кристаллическими, по результатам рентгеноструктурного анализа.

Были определены термомеханические свойства и набухание продук-

Таблица 4

Привитые сополимеры, полученные сополимеризацией метилметакрилата и стирола в присутствии полиэтиленазеланата

Стирол	ММА	Внешний вид продукта реакции до обработки хлорбензолом	Выход продуктов реакции, вес. % от суммы исходных веществ		Предельное набухание продукта, нерастворимого в хлорбензоле, %
			нерасторовимого в хлорбензоле и спирте	растворимого в хлорбензоле	
0	100	Прозрачный желтый твердый	92,5	—	500
20	80	Прозрачный желтый резиноподобный	85	Следы	880
40	60	Прозрачный желтый каучукоподобный	70	То же	1260
60	40	То же	40	18,5 ¹	1410
80	20	Вязкий	—	50 ¹	—

¹ После осаждения метанолом.

тов реакции в хлорбензоле. Полученные результаты приведены в табл. 4 и на рис. 5 и 6.

Из табл. 4 видно, что при большом содержании ММА в исходной смеси образуются только трехмерные продукты. Это объясняется, по нашему мнению, тем, что в реакции переэтерификации с мономерным ММА и его фрагментами в сополимере ПЭА реагирует как бифункциональное соединение и в результате между карбоценными цепями сополимера образуются поперечные гетероцепные связи. Так как полиэфирные цепи, образующие поперечные связи, обладают значительно меньшей подвижностью, чем боковые ветви в привитых сополимерах, то они не могут укладываться в упорядоченные пачки и поэтому трехмерные полимеры, в отличие от привитых сополимеров, имеют аморфную структуру. Полиэфиры из альфатических ω -оксикарбоновых кислот являются монофункциональными соединениями в реакции переэтерификации и при их взаимодействии с ПММА трехмерных продуктов не образуется, как это было показано выше. При малом содержании ММА в исходной смеси, когда вероятность взаимодействия одной и той же молекулы ПЭА с двумя карбоценными полимерными цепями мала, образуется или смесь трехмерного и привитого сополимера, или только привитый сополимер.

На рис. 5 показана кинетика набухания нерастворимых продуктов реакции в хлорбензоле при комнатной температуре. Из этого рисунка видно, что с уменьшением концентрации ММА в исходной смеси величина предельного набухания возрастает, что свидетельствует об уменьшении частоты поперечных «шивок». Термомеханические свойства продуктов реакции приведены на рис. 6. Из этого рисунка видно, что эластичность трехмерных продуктов реакции при повышенных температурах возрастает по мере уменьшения содержания ММА в исходной смеси, что также свидетельствует об уменьшении частоты поперечных «шивок» при понижении концентрации ММА в исходной смеси.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Каргину, Г. Л. Слонимскому и А. И. Китайгородскому и их сотрудникам за предоставленную возможность изучения микроструктуры, определение термомеханических свойств и рентгеноструктурный анализ полученных высокомолекулярных соединений.

Выводы

1. При одновременной полимеризации метилметакрилата и поликонденсации алифатических ω -оксикарбоновых кислот образуются привитые сополимеры упорядоченной структуры.
2. Полимеризация метилметакрилата в присутствии полиэфиров, полученных из алифатических ω -оксикарбоновых кислот, приводит к образованию привитых сополимеров.
3. В результате сополимеризации метилметакрилата со стиролом в присутствии полиэтилензелаината образуются главным образом трехмерные продукты; при небольшом содержании метилметакрилата в исходной смеси веществ наблюдается образование привитых сополимеров упорядоченной структуры.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колосников. Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.
2. Г. С. Колосников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 919, 1961.
3. Г. С. Колосников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XXXIV. SYNTHESIS OF COPOLYMERS BY THE SIMULTANEOUS POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION METHOD

H. S. Kolesnikov, Tsen Khan-min

S u m m a r y

Graft copolymers of ordered structure are formed on simultaneous polymerization of methyl methacrylate and polycondensation of aliphatic ω -hydroxycarboxylic (for instance ω -hydroxypelargonic) acids. Graft copolymers are also formed on polymerization of methyl methacrylate in the presence of polyesters obtained by polycondensation of aliphatic ω -hydroxycarboxylic acids. Copolymerization of methyl methacrylate with styrene in the presence of polyethyleneazelate affords predominately three-dimensional products, ordered graft copolymers forming only with low methyl methacrylate content of the initial mixture.