

## КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XXXVI. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОКОВЫЕ  
ВЕТВИ ПОЛИЭНАНТАМИДА*Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников*

В предыдущих сообщениях [1—11] нами были изложены результаты работ по синтезу карбо-гетероцепных аморфно-кристаллических привитых сополимеров [12], боковые ветви которых образованы сложными гетероцепными полизэфирами. Мы попытались получить привитые сополимеры того же типа, к которому относятся и описанные ранее, но отличающиеся тем, что боковые ветви в них образованы полиэнантамидом. Синтез и свойства привитых сополимеров, содержащих боковые полиамидные цепи, изучены мало. К числу работ, посвященных этому вопросу, относятся патент Флори [13] и исследования Чэмпмена и Валентайна [14], Вихтерле и Грегора [15], Туторского, Смелого и Быстрова [16].

Мы попытались привить полиэнантамид к сополимеру стирола и малеинового ангидрида (сополимер I), описанному нами ранее [11], и к полиметакриловой кислоте (ПМАК). Для получения привитых сополимеров, основная цепь которых образована сополимером I, а боковые ветви являются полиэнантамидом, мы проводили поликонденсацию аминоэнантовой кислоты в присутствии сополимера I, полагая, что наряду с гомополиконденсацией аминоэнантовой кислоты будет происходить взаимодействие ангидридных групп сополимера I как с концевыми аминогруппами полиэнантамида, так и с аминогруппами аминоэнантовой кислоты. В последнем случае поликонденсация может происходить с участием остатков аминоэнантовой кислоты, привитых к сополимеру I, и приводить к образованию боковой полиамидной цепи.

Для проведения реакции готовят раствор сополимера I в ацетоне и аминоэнантовой кислоты в воде, смешивают эти растворы в реакционной пробирке и, если выпадает осадок или образуется мутный раствор, добавляют ацетон до получения однородного раствора. От раствора отгоняют растворители, и нагревают смесь сополимера I и аминоэнантовой кислоты в токе азота в течение 6 час. при 185°, т. е. при температуре, лежащей ниже температуры плавления аминоэнантовой кислоты и температуры разложения сополимера I.

Разделение продуктов реакции проводили следующим образом. Продукт реакции измельчали, прибавляли к нему ацетон (200 мл ацетона на каждый грамм продукта реакции), нагревали до кипения, кипятили полчаса и охлаждали. Охлажденный раствор декантировали, остаток вновь заливали ацетоном, которого на этот раз брали вдвое меньше, кипятили полчаса, охлаждали и раствор декантировали. Всего проводили четыре экстракции ацетоном, причем при третьей и четвертой экстракциях брали ацетона столько же, сколько и при второй. Всего на экстракцию каждого грамма продукта реакции расходовали 500 мл ацетона. В результате экстракции ацетоном был получен раствор сополимера I в ацетоне и нерастворимый в ацетоне остаток. Этот остаток высушивали в вакууме при 50° до постоянного веса и по разности веса исходного продукта реакции и

веса остатка, нерастворимого в ацетоне, определяли содержание сополимера I в продукте реакции. Продукт реакции, освобожденный от сополимера I, экстрагируют 85 %-ной муравьиной кислотой на холду при перемешивании, причем на каждый грамм первоначально взятого продукта реакции берут 100 мл муравьиной кислоты; экстрагирование проводят трижды, каждый раз в течение суток. В результате обработки кислотой в раствор переходит полиэнантамид и непрореагировавшая аминоэнантовая кислота (АЭК). Остаток, представляющий привитый сополимер, промывают водой для удаления муравьиной кислоты, затем ацетоном и сушат



Рис. 1. Термомеханические свойства привитых сополимеров: *а* — из сополимера I и аминоэнантовой кислоты, *б* — из полиметакриловой кислоты и аминоэнантовой кислоты.

*а:* 1 — полиэнантамид, 2 — сополимер I, 3 — привитый сополимер, содержащий 3,71 % азота, 4 — то же, 5,06%, 5 — то же, 7,04% (указано среднее содержание азота, см. табл. 1). *б:* 1 — привитый сополимер, содержащий 1,29% азота, 2 — то же, 1,65%, 3 — то же, 4,08%, 4 — то же, 5,64%, 5 — то же, 6,19%, 6 — то же, 8,46%, 7 — полиэнантамид, 8 — полиметакриловая кислота

в вакууме при 50° до постоянного веса. По разности веса до и после экстрагирования муравьиной кислотой определяют содержание образовавшегося полиэнантамида и непрореагировавшей АЭК в продукте реакции. Для полученных привитых сополимеров было определено предельное набухание в 85 %-ной муравьиной кислоте при комнатной температуре, термомеханические свойства, проведен рентгеноструктурный анализ и определено содержание азота. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, *а*.

Таблица 1

Привитые сополимеры из сополимера I и аминоэнантовой кислоты (АЭК)

Состав исходной смеси, вес. %	Из продуктов реакции выделено			Предельное набухание привитого сополимера в 85 %-ной муравьиной кислоте, %	Содержание азота в привитом сополимере, %	Структура привитого сополимера
	сополимера I, вес. % от исходного сополимера I	полиэнантамида и АЭК, вес. % от исходной АЭК	привитого сополимера, вес. % от суммы исходных веществ			
сополимера I	АЭК					
83,3	16,7	50	10	47,0	43	2,06 2,06
66,7	33,3	20	20	66,7	250	3,63 3,78
50,0	50,0	10	30	65,0	1070	5,05 5,07
33,3	66,7	0	43	53,3	3000	6,98 7,09

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания АЭК в исходной смеси содержание азота в привитых сополимерах и их набухаемость возрастают, что свидетельствует о повышении удельной доли боковых ветвей в структуре привитого сополимера. Полученные результаты не позволяют

сказать, происходит ли возрастание содержания азота и набухаемости в результате увеличения числа боковых ветвей или вследствие увеличения их длины; мы полагаем, что оба эти процесса могут происходить одновременно. Из рис. 1, *a* видно, что увеличение содержания азота в привитых сополимерах приводит к понижению температуры размягчения. По данным рентгеноструктурного анализа, привитые сополимеры приобретают кристаллическую структуру только при достаточно высоком содержании привитых боковых ветвей. Интересно отметить, что при соотношении АЭК : сополимер I, равном 2 : 1, весь сополимер I расходуется на образование привитого сополимера. Привитые сополимеры набухают в ацетоне и 85%-ной муравьиной кислоте и растворяются в бензиловом спирте.

Мы синтезировали также привитые сополимеры, основную цепь которых образует полиметакриловая кислота (ПМАК), а боковые ветви — полиизнантамид. Такие привитые сополимеры являются дифильными и содержат полимерные цепи разных типов: основная цепь в них является аморфной и гидрофильной, а боковые ветви — кристаллическими и гидрофобными. Реакцию проводят следующим образом. ПМАК и АЭК помещают в реакционную пробирку, прибавляют дистиллированную воду до полного растворения, и раствор тщательно перемешивают. От раствора отгоняют воду и остаток нагревают при 185° в токе азота в течение 6 час.

Таблица 2

## Привитые сополимеры из полиметакриловой и аминоизнантовой кислот

ПМАК	АЭК	Из продуктов реакции выделено			Предельное набухание привитого сополимера в 85%-ной муравьиной кислоте, %	Содержание азота в привитом сополимере, %	Структура привитого сополимера
		ПМАК и АЭК, % от веса продукта реакции	полиизнантамид, вес. % от исходной АЭК	привитого сополимера, вес. % от суммы исходных веществ			
90,0	10,0	1,8	0	89,0	20	1,23 1,34	Аморфная
83,3	16,7	2,5	0	91,7	36	1,60 1,69	То же
62,5	37,5	2,5	20	82,0	200	4,06 4,09	То же
50,0	50,0	10,5	27	75,0	1000	5,69 5,59	То же
40,0	60,0	13,2	33	69,2	2850	6,12 6,25	Аморфная упорядоченная
25,0	75,0	13,5	80	10,0	4950	7,12 7,37	Кристаллическая
16,7	83,3	20,3	Растворим в 85%-ной муравьиной кислоте			8,36 8,55	То же

Продукт реакции измельчают и экстрагируют дистиллированной водой на холода в течение суток. На каждый грамм продукта реакции берут 200 мл воды. Экстрагирование проводят четыре раза, беря каждый раз 200 мл воды; продолжительность второй экстракции — сутки, третьей и четвертой — 1—2 часа. В раствор переходит непрореагировавшая ПМАК и АЭК. Остаток сушат в вакууме при 50° до постоянного веса, и по убыли веса определяют суммарное содержание ПМАК и непрореагировавшей АЭК в продуктах реакции. Нерастворившийся остаток экстрагируют на холода тремя порциями 85%-ной муравьиной кислоты, как это описано выше при получении привитых сополимеров из сополимера I и АЭК. На каждый грамм продукта реакции берут 100 мл муравьиной кислоты.

В результате обработки муравьиной кислотой в раствор переходит полизэнантамид. Нерастворимый остаток промывают водой для удаления муравьиной кислоты, затем ацетоном и сушат в вакууме при 50° до постоянного веса. По разности веса до и после экстрагирования муравьиной кислотой определяют содержание полизэнантамида в продукте реакции. Контрольными опытами было установлено, что после нагревания в токе азота при 185° в течение 6 час. ПМАК сохраняет способность растворяться в воде. Для полученных привитых сополимеров были определены термомеханические свойства, предельное набухание в 85%-ной муравьиной кислоте при комнатной температуре, содержание азота и структура (рентгенографическим методом). Полученные результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1, б.

Из табл. 2 видно, что по мере увеличения содержания ПМАК в исходной смеси выход привитого сополимера понижается и возрастает содержание в продуктах реакции полизэнантамида и суммарное содержание ПМАК и АЭК. Вполне вероятно, что при большом содержании АЭК в исходной смеси образуются привитые сополимеры, растворимые в 85%-ной муравьиной кислоте.

Из рис. 1, б видно, что температуры размягчения привитых сополимеров лежат ниже температуры размягчения полизэнантамида. Таким образом, прививка полизэнантамида к ПМАК приводит к пластификации полимера, причем при содержании азота в привитом сополимере, равном 5,64—6,19%, наблюдается эластичность привитых сополимеров в широком интервале температур. Несмотря на образование упорядоченных привитых сополимеров повышения температуры размягчения по сравнению с температурой плавления полизэнантамида не наблюдается; это может быть объяснено тем, что основные цепи ПМАК разлагаются раньше, чем температура повысится до температуры плавления полiamида. При большом содержании боковых ветвей проявляется, главным образом, их пластифицирующий эффект.

Выражаем благодарность А. И. Китайгородскому и его сотрудникам за проведение рентгеноструктурного анализа полученных привитых сополимеров и исходных полимеров.

### Выводы

Показана возможность получения привитых сополимеров поликонденсацией аминоээнантовой кислоты в присутствии сополимера стирола и малинового ангидрида или в присутствии полиметакриловой кислоты при температурах ниже температур плавления исходных компонентов. Изучены некоторые свойства полученных привитых сополимеров.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 II 1961

### 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, 1556, 1959.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 2, 947, 1960.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 2, 1717, 1960.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., Изд. АН СССР, секция III, стр. 236.
- Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 637, 1961.

9. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 919, 1961.
10. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 1210, 1961.
11. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 1415, 1961.
12. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 475, 1961.
13. Р. Flory, Пат. США 2524045.
14. С. В. Chapman, L. Valentine, J. Polymer Sci., 34, 319, 1959.
15. O. Wichterle, V. Gregor, J. Polymer Sci., 34, 309, 1959.
16. И. А. Туторский, З. И. Смелый, В. М. Быстроев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., Изд. АН ССР, секция III, стр. 224.

---

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS.XXXVI. SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS CONTAINING  
POLYENANTHAMIDE SIDE CHAINS*Tsen Khan-min, H. S. Kolesnikov*

## S u m m a r y

It has been shown that graft copolymers may be prepared by polycondensation of aminoenanthic acid in the presence of styrene—maleic anhydride copolymer or of polymethacrylic acid at temperatures below the melting points of the initial components. The thermomechanical properties of the resultant products, their structure (X-ray analysis), ultimate swelling in 85% formic acid and nitrogen content were determined.