

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XLII. ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ИЗ АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРИЛАТА
ПОЛИЭФИРА ИЗ ω -ОКСИЭНАНТОВОЙ КИСЛОТЫ*Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе*

Ранее один из нас и Цзэн Хань-мин [1] показали, что сополимеризацией метилметакрилата или стирола с метакрилатом полиоксиеларгоната, синтезированного действием хлорангидрида метакриловой кислоты на полизефир, полученный поликонденсацией ω -оксиеларгоновой кислоты, могут быть получены привитые сополимеры упорядоченной структуры.

Мы попытались распространить эту реакцию на другие винильные мономеры и в качестве объекта исследования выбрали систему акрилонитрил — метакрилат полизефира, полученного из ω -оксиэнантовой кислоты. Полизефир ω -оксиэнантовой кислоты (полиоксиэнанат) был синтезирован поликонденсацией ω -оксиэнантовой кислоты сначала в токе сухого азота, свободного от кислорода (5 час. при 130°, 5 час. при 150°, 5 час. при 170°, 3 часа при 190°), а затем в вакууме при остаточном давлении 3—4 мм (3 часа при 170° и 3 часа при 200°). Полученный полизефир имел характеристическую вязкость 0,22 дл/г (бензол, 20°); молекулярный вес, найденный титрованием концевой карбоксильной группы, был равен 7400. Термомеханические свойства полиоксиэнаната приведены на рис. 1; по данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2, a) он обладает высокой степенью упорядоченности. Рассмотрение пленки полиоксиэнаната в поляризационном микроскопе между скрещенными николями показало, что пленка содержит сферолиты; аналогичная картина наблюдалась одним из нас в Цзэн Хань-мин [1] в пленке из полиоксиеларгоната.

Полученный полиоксиэнанат растворяли в толуоле (3 мл толуола на каждый грамм полизефира), к раствору прибавляли при 10—15° хлорангидрид метакриловой кислоты (весовое соотношение хлорангидрид метакриловой кислоты : полизефир = 1 : 1) и выдерживали при этой температуре 5—6 час. Продукт реакции осаждали из раствора в толуоле *n*-гексаном, промывали *n*-гексаном и сушили при комнатной температуре до постоянного веса. Выход ненасыщенного полиоксиэнаната (НПОЭ) составлял 90 вес.% от исходного полизефира. Молекулярный вес НПОЭ, найденный титрованием концевой карбоксильной группы и определением ненасыщенности, оказался равным 6000. Характеристическая вязкость НПОЭ была равна 0,22 дл/г (бензол, 20°). Расхождение в молекулярных весах исходного полизефира и НПОЭ может быть объяснено как ошибками определений, так и деструкцией цепей полизефира в ходе взаимодействия полиоксиэнаната с хлорангидридом метакриловой кислоты. О деструкции полизефира во время синтеза НПОЭ свидетельствует тот факт, что при проведении реакции при более высокой температуре (30—40°) выход продуктов, осаждаемых *n*-гексаном, резко уменьшается и составляет всего 10—20%.

Из НПОЭ и акрилонитрила были получены сополимеры различного состава полимеризацией в блоке и в эмульсии. Сополимерзацию в блоке проводили в присутствии 0,2 мол.% динитрила азоизомасляной кислоты

при 70° в течение 15 час. в запаянных вакуумированных ампулах. Полученные сополимеры растворяли в диметилформамиде (ДМФА), осаждали метанолом и сушили в вакуум-экскаторе до постоянного веса. При большом содержании НПОЭ в исходной смеси растворимость продуктов сополимеризации ухудшается. Для освобождения сополимеров от непрореагировавшего НПОЭ их экстрагировали кипящим бензолом в течение 5 час. (50—70 мл бензола на каждый грамм НПОЭ); всего было проведено 8 экстракций каждого образца сополимеров. Полученные сополимеры являются привитыми сополимерами (карбо-гетероцепными аморфно-кристаллическими по предложенной одним из нас и Цзэн Хань-мин классификации [2]); основная цепь в них состоит из остатков акрилонитрила (включениями — $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ — можно пренебречь), а боковые ветви образованы полиоксиэтилатом.

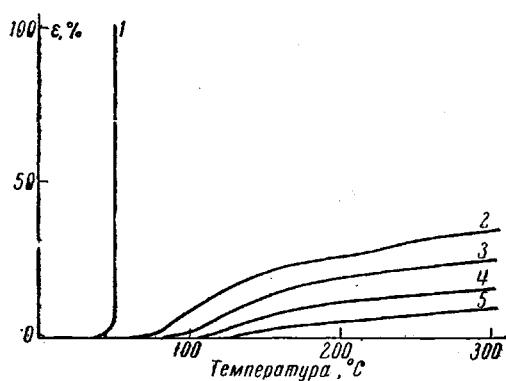


Рис. 1. Термомеханические свойства:

1 — полиоксиэтилат; 2 — привитый сополимер, $Q = 480$; 3 — то же, $Q = 690$; 4 — то же, $Q = 790$; 5 — полиакрилонитрил

та. Были определены также термомеханические свойства сополимеров, их характеристические вязкости (ДМФА, 20°) и вычислены константы Хаггинса. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1. При всех расчетах молекулярный вес НПОЭ принимали равным 6000. Расстояние между привитыми ветвями вычисляли по формуле

$$Q = \frac{1}{(n/m)} \bar{P},$$

где Q — расстояние между привитыми боковыми ветвями, выраженное числом элементарных звеньев акрилонитрила, n/m — соотношение элементарных звеньев полиэфира (без учета метакильной группы) и акрилонитрила, \bar{P} — коэффициент полимеризации НПОЭ.

Таблица 1

Сополимеризация акрилонитрила и НПОЭ в блоке

Взято молей акрилонитрила на 1 моль НПОЭ (мол. вес 6000)	Выход привитого сополимера, вес. % от суммы исходных веществ	Элементарный состав (средний), %			$[\eta]$, дл/с	Константа Хаггинса, K'	$\frac{n}{m}$	Q	
		C	H	N					
1000	82	66,40	5,84	24,56	1,66	0,36	0,031	1510	
800	78	66,55	6,07	23,43	1,60	0,39	0,053	880	
400	78	66,88	6,25	22,65	1,85	0,49	0,068	690	
200	77								
Из них: хорошо растворимого в ДМФА		54	66,59	6,75	23,10	1,56	0,41	0,059	790
плохо растворимого в ДМФА		23	66,68	6,50	21,41	1,10	0,92	0,097	480

К статье К. С. Минскер, В. И. Ганиной

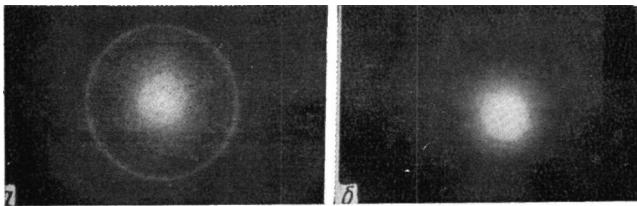


Рис. 3. Электронограммы полиакрилонитрила:
а — полученного методом свободнорадикальной полимеризации;
б — полученного в присутствии вюрцевских щелочногалоидных солей

К статье Г. С. Колесникова, Г. Т. Гургенидзе

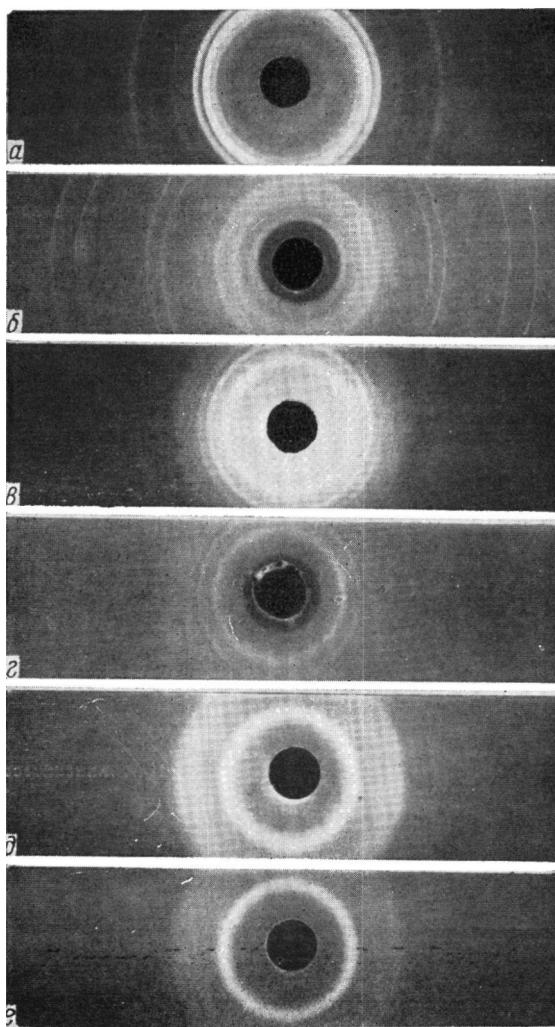


Рис. 2. Рентгенограммы:
а — полиоксизаннат; б — привитый сополимер, $Q = 400$;
в — то же, $Q = 480$; г — то же, $Q = 690$; д — то же,
 $Q = 790$, е — то же, $Q = 880$

Из табл. 1 видно, что с увеличением содержания НПОЭ в исходной смеси содержание азота в привитых сополимерах понижается, что указывает на участие НПОЭ в сополимеризации. Одновременно с уменьшением содержания азота в привитых сополимерах возрастает n/m , т. е. увеличивается число элементарных звеньев полиэфира ($C_7H_{12}O_2$), приходящихся на одно элементарное звено акрилонитрила, что связано с увеличением числа привитых боковых ветвей и уменьшением расстояния между ними. Из таблицы видно также, что увеличение частоты прививки сопровождается повышением симметрии макромолекул привитых сополимеров в растворе, о чем свидетельствует рост константы Хаггинса с уменьшением Q (см. рис. 3).

Мы полагаем, что увеличение симметрии макромолекул привитых сополимеров в растворе происходит в результате взаимодействия боковых полиэфирных цепей между собою, приводящих к свертыванию макромолекул в клубки. Если такое предположение правильно, то устранение боковых ветвей в таких сополимерах должно привести к понижению симметрии и уменьшению константы Хаггинса. С целью экспериментальной проверки этого предположения мы подвергли привитые сополимеры метанолизу. Для этого к 2–5%-ным растворам привитых сополимеров в ДМФА при перемешивании прибавляли метanol до появления мути, после чего прибавляли 0,5–1,0 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревали на кипящей водяной бане в течение 20–25 час., после чего продукты метанолиза осаждали из раствора метанолом, промывали метанолом и сушили до постоянного веса при 50°. Продукты метанолиза содержали азота на ~0,5% меньше, чем его содержится в поликарилонитриле; это указывает на практически полное элиминирование боковых ветвей привитых ветвей в результате метанолиза. Для продуктов метанолиза определили характеристическую вязкость и константу Хаггинса. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Метанолиз привитых сополимеров

Q исходного привитого сополимера	Выход продуктов метаноли- за, вес. % от исходного привитого сополимера		[η], дл/г	Константа Хаггинса
	найдено	вычислено		
480	80	80,9	1,76	0,31
690	85	85,9	1,85	0,27
790	86	87,5	1,76	0,31
880	87	88,6	1,92	0,25
1510	91	93,0	1,92	0,25

Из этой таблицы видно, что в результате метанолиза константа Хаггинса уменьшается, а характеристическая вязкость возрастает и, следовательно, уменьшение константы Хаггинса не является результатом деструкции основной цепи привитых сополимеров. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными одним из нас и Цзэн Хань-мин [3] для привитых сополимеров из полиметилметакрилата и сложных гетероцепных полиэфиров. Выход продуктов метанолиза хорошо совпадает с вычисленным (A), который вычисляли по формуле

$$A, \% = \frac{Q \cdot 53}{Q \cdot 53 + 6000}.$$

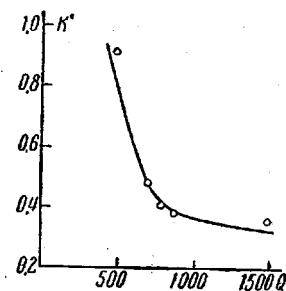


Рис. 3. Зависимость константы Хаггинса (K') от Q

На рис. 1 приведены термомеханические свойства некоторых синтезированных привитых сополимеров, полиоксиэананата и полиакрилонитрила, снятые на приборе Цетлина и др. [4] при нагрузке 100 г на пулансон диаметром 4 мм. Из этого рисунка видно, что прививка боковых ветвей полиоксиэананата к полиакрилонитрилу приводит к понижению температуры размягчения, причем это понижение тем больше, чем меньше Q .

Эмульсионную сополимеризацию НПОЭ с акрилонитрилом проводили при 50° в течение 6 час. в присутствии персульфата аммония (1 вес.% от водной фазы); эмульгатором служило мыло (1 вес.% от водной фазы). Соотношение вода : акрилонитрил составляло 10 : 1; НПОЭ вводили вместе с акрилонитрилом. Молярное соотношение акрилонитрил : НПОЭ (мол. вес 6000) было равно 200 : 1. Продукт сополимеризации выделяли выливанием латекса в шестикратный объем метанола, отфильтровывали, промывали горячей дистиллированной водой и метанолом и сушили в вакуум-экскаторе при комнатной температуре до постоянного веса. Выход привитого сополимера составлял 82 вес.% от суммы исходных веществ. Содержание азота в сополимере было равно 20,61%, что соответствует $n/m = 0,116$ и $Q = 400$. Характеристическая вязкость составляла 1,7 дл/г (ДМФА, 20°), константа Хаггинса равнялась 0,57. Этот привитый сополимер был подвергнут метанолизу; выход продукта метанолиза составлял 77 вес.% от исходного привитого сополимера (теоретический выход равен 77,9 вес.%). Характеристическая вязкость продукта метанолиза возросла до 2,3 дл/г, а константа Хаггинса понизилась до 0,34.

Рассмотрение рентгенограмм привитых сополимеров с различной частотой прививки (рис. 2 на вклейке, стр. 1668) показывает, что с увеличением Q упорядоченность структуры сополимеров понижается. Это объясняется уменьшением доли упорядоченных областей, образующихся в результате взаимодействия полиэфирных цепей в конденсированной фазе, в общем объеме привитого сополимера по мере увеличения Q .

Авторы приносят благодарность А. А. Китайгородскому и его сотрудникам за проведение рентгеноструктурного анализа полученных нами полимеров.

Выводы

- Показано, что продукт взаимодействия полиоксиэананата и хлорангирида метакриловой кислоты сополимеризуется с акрилонитрилом с образованием привитых сополимеров, упорядоченность структуры которых понижается с увеличением расстояния между боковыми полиэфирными ветвями.

- Изучены свойства полученных привитых сополимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
6 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 919, 1961; Цзэн Хань-мин, Диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1961 г.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 475, 1961.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.
- Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лабор., 22, 352, 1956.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS.

XLII. GRAFT COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND THE METHACRYLATE POLYESTER OF ω -HYDROXYENANTHIC ACID*H. S. Kolesnikov, G. T. Gurgenidze*

Summary

The unsaturated and group polyester prepared by the reaction between polyhydroxy-enanthate and methacrylyl chloride has been copolymerized with acrylonitrile both in block and in emulsion to form graft copolymers. The ordering of such graft copolymers diminishes with increase in distance between the polyester side chains. Increase in the grafting frequency leads to symmetrization of the grafted macromolecules in solution. Elimination of the polyester side chains gives a product with lower symmetry of the macromolecules in solution than that of the initial graft copolymers.