

678.744

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XLV. ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ИЗ МЕТАКРИЛАТА ПОЛИЭФИРА ω -ОКСИЭНАНТОВОЙ КИСЛОТЫ И СТИРОЛА ИЛИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе

Возможность получения привитых сополимеров сополимеризацией метакрильных производных полиэфиров ω -оксиипеларгоновой кислоты и ω -оксиэнантовой кислоты была показана нами и Цзэн Хань-мин [1, 2]. Мы попытались распространить этот метод синтеза на получение других привитых сополимеров, помимо синтезированных ранее [1, 2], и в качестве объекта исследования выбрали системы «метакрилат полиэфира ω -оксиэнантовой кислоты — стирол» и «метакрилат полиэфира ω -оксиэнантовой кислоты — винилацетат».

Метод синтеза полиэфира ω -оксиэнантовой кислоты и его метакрильного производного описан нами ранее [2]. Полиэфир ω -оксиэнантовой кислоты обладал характеристической вязкостью 0,22 дл/г (бензол, 20°) и его молекулярный вес был равен 7400 (титрование концевой карбоксильной группы). По данным рентгеноструктурного анализа он обладает высокой степенью упорядоченности. Рассмотрение пленки полиоксиэнаната в поляризационном микроскопе между скрещенными николями показало, что пленка содержит сферолиты. Метакрилат полиоксиэнаната (МПОЭ) сохранил характеристическую вязкость исходного полиэфира (0,22 дл/г, бензол, 20°); определение молекулярного веса титрованием концевой карбоксильной группы и определением ненасыщенности дало величину несколько меньшую, чем у исходного полиэфира, а именно 6000. О возможных причинах понижения молекулярного веса при обработке полиэфира хлорангидридом метакриловой кислоты мы указывали ранее [2].

Была проведена сополимеризация МПОЭ и стирола в присутствии 1,7 вес.% перекиси бензоила (от стирола) при 70° в течение 15 час. в запаянных вакуумированных ампулах; соотношение стирол: МПОЭ было равно 83,86 : 16,14 (весовое) или 300 : 1 (молярное, считая на МПОЭ молекулярного веса 6000). Продукт сополимеризации растворяли в бензоле, осаждали метанолом и сушили в вакуум-экскаторе до постоянного веса. Выход осажденных продуктов составлял 86% от веса исходных веществ; содержание углерода и водорода (среднее из двух определений) было равно 88,10 и 7,67%, соответственно.

Продукт сополимеризации был подвергнут фракционированию для выделения привитых сополимеров различной степени прививки. Осаждение фракций вели метанолом при 20° из 1%-ного раствора сополимера в бензоле. Выделенные фракции, кроме седьмой (см. табл. 1), промывали ацетоном; седьмая фракция почти полностью растворяется в ацетоне.

В полученных фракциях определяли содержание углерода и водорода и по содержанию углерода рассчитывали состав привитых сополимеров. Были определены также термомеханические свойства привитых сополи-

меров, их характеристические вязкости (бензол, 20°) и вычислены константы Хаггинса. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1
Фракционирование продукта сополимеризации стирола и МПОЭ

Фракция, №	Выход фракции, вес. % от нефракционированного сополимера	Элементарный состав (средний), %		[η], дл/г	Константа Хаггинса	<i>n/m</i>	Q
		C	H				
1	12,2	92,20	7,95	0,535	0,18	—	—
2	17,2	91,82	7,55	0,475	0,29	0,0137	3420
3	16,5	91,70	7,88	0,455	0,29	0,0176	2660
4	18,5	90,03	7,63	0,440	0,31	0,0741	630
5	12,8	89,40	7,75	0,385	0,44	0,0967	485
6	12,8	87,64	7,85	0,305	0,81	0,1702	275
7	5,1	67,02	9,92	0,230	1,88	15,72	3
Потери	4,9	—	—	—	—	—	—

При всех расчетах молекулярный вес МПОЭ принимали равным 6000. Среднестатистическую частоту прививки вычисляли по формуле

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

где Q — расстояние между привитыми ветвями МПОЭ, выраженное числом элементарных звеньев стирола, n/m — соотношение элементарных звеньев полиэфира (без учета метакрильной группы) и стирола в привитом сополимере, \bar{P} — коэффициент полимеризации МПОЭ. Термомеханические кривые снимали при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм на приборе Цетлина с сотр. [7].

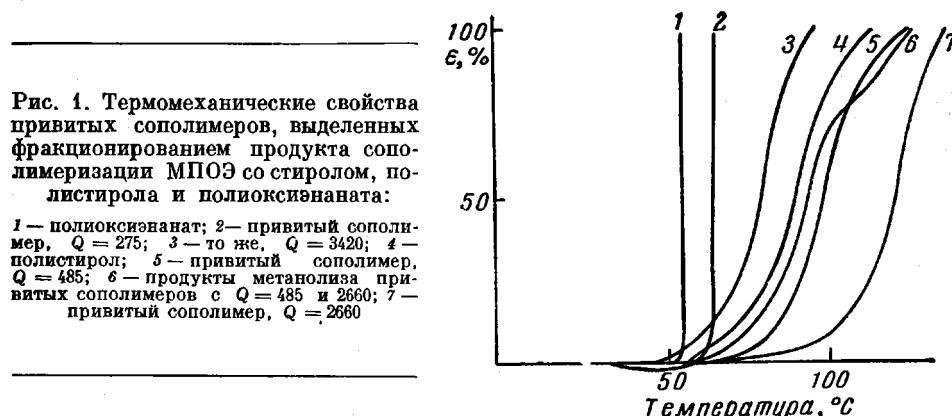


Рис. 1. Термомеханические свойства привитых сополимеров, выделенных фракционированием продукта сополимеризации МПОЭ со стиролом, полистиролом и полиоксиэтиленаната:

1 — полиоксиэтиленанат; 2 — привитый сополимер, $Q = 275$; 3 — то же, $Q = 3420$; 4 — полистирол; 5 — привитый сополимер, $Q = 485$; 6 — продукты метанолиза привитых сополимеров с $Q = 485$ и 2660; 7 — привитый сополимер, $Q = 2660$

Первая фракция является практически чистым полистиролом (вычисленное содержание С 92,26%, Н 7,72%); остальные фракции являются привитыми сополимерами. Можно допустить незначительную примесь полистирола к привитым сополимерам во второй и третьей фракциях, но мы полагаем, что содержание полистирола в этих фракциях столь мало, что не будет влиять на свойства привитых сополимеров. Во всяком случае, на термомеханических кривых привитых сополимеров не наблюдается двух точек перегиба, характерных для смесей полимеров.

Из табл. 1 видно, что по мере увеличения частоты привитых боковых ветвей симметрия макромолекул повышается, о чем свидетельствует увеличение константы Хаггинса и одновременное понижение характеристи-

ческой вязкости. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что упорядоченность привитых сополимеров повышается по мере уменьшения Q , как это наблюдалось нами и при сополимеризации МПОЭ с акрилонитрилом [2].

Таблица 2
Метанолиз привитых сополимеров

Исходная фракция №	Q	Выход продукта метанолиза, вес. % от исходного привитого сополимера		[η] (бензол, 20°), дл/г	Константа Хаггинса
		найдено	вычислено		
2	3420	98,0	98,3	0,57	0,14
3	2660	97,0	97,9	0,57	0,14
4	630	90,0	91,6	0,54	0,18
5	485	88,0	89,4	0,53	0,18
6	275	82,0	82,7	0,52	0,21
7	3	4,0	4,9	Не определяли	

Метанолиз полученных привитых сополимеров, проведенный по описанной ранее методике [2], показал (табл. 2), что характеристические вязкости продуктов метанолиза (сополимеров стирола с метилметакрилатом с очень малым содержанием последнего) всегда выше характеристических вязкостей исходных привитых сополимеров, а константы Хаггинса — всегда ниже. Это указывает на то, что в результате взаимодействия боковых полиэфирных ветвей между собою макромолекулы привитых сополимеров в растворе свертываются в более симметричные клубки, чем это имеет место в случае полистирола. Подобное же влияние боковых полиэфирных ветвей наблюдали один из нас и Цэн Хань-мин [3—5]. Характеристическая вязкость продуктов метанолиза, хотя и уменьшается с понижением Q , но незначительно. Это дает нам основание полагать, что длина основных цепей привитых сополимеров является во всех случаях почти одной и той же. Увеличение константы Хаггинса с уменьшением Q может быть объяснено наличием метилметакрилатных звеньев в продуктах метанолиза, являющихся, как уже указывалось, сополимерами стирола и метилметакрилата.

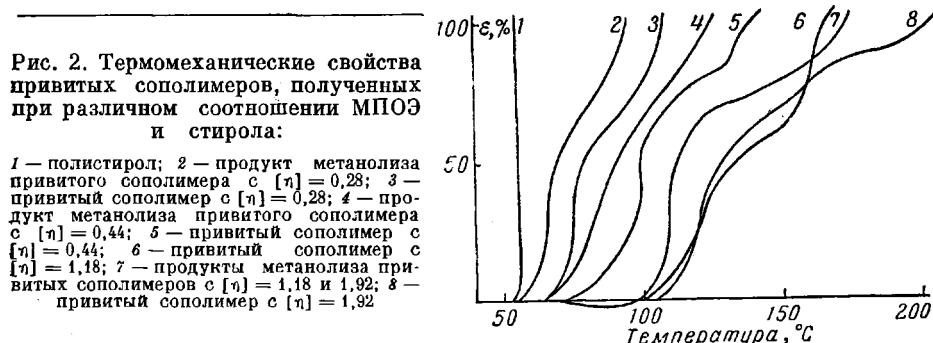
Выход продуктов метанолиза хорошо совпадает с вычисленным по формуле

$$A = \frac{Q \cdot 104,14}{Q \cdot 104,14 + M_{\text{пр}}} \cdot 100,$$

где A — выход продуктов метанолиза, %, $M_{\text{пр}}$ — молекулярный вес привитых боковых ветвей, отщепляемых в результате метанолиза; в нашем случае $M_{\text{пр}} = 6000$.

Из рис. 1 видно, что из полученных привитых сополимеров наибольшей температурой размягчения обладает привитый сополимер с $Q = 2660$; при больших и меньших значениях Q привитые сополимеры обладают более низкой температурой размягчения. Мы полагаем, что наблюдаемое термическое упрочнение привитых сополимеров является следствием взаимодействия полиэфирных боковых ветвей между собою в конденсированной фазе. Если боковых ветвей мало, то взаимодействие между боковыми полиэфирными ветвями не будет иметь места или будет проявляться очень слабо и боковые ветви будут оказывать только пластифицирующее действие, что приведет к понижению температуры размягчения. Если же содержание боковых полиэфирных ветвей выше оптимального, то на свойствах привитых сополимеров начинают сказываться термомеханические свойства полиэфирных упорядоченных областей и температура размягчения привитых сополимеров будет определяться температурой размягчения полиэфира. По-видимому, для термического

упрочнения привитых сополимеров в результате взаимодействия боковых ветвей, способных образовывать упорядоченные структуры, необходимо, чтобы размеры упорядоченных областей укладывались в определенные пределы. Это предположение требует дополнительной экспериментальной проверки и согласуется с результатами, полученными ранее одним из нас и Цзэн Хань-мином [3, 4, 6]. Температура размягчения продуктов метанолиза незначительно отличается от температуры размягчения полистирола (см. рис. 1, кривые 4 и 6).



Для выяснения влияния длины основных цепей привитых сополимеров на свойства последних мы провели сополимеризацию стирола и МПОЭ при постоянном молярном соотношении стирол : МПОЭ, равном 400 : 1, и при различных концентрациях перекиси бензоила. Остальные условия сополимеризации были такие же, как указано выше. Продукты сополимеризации осаждали из 1%-ного раствора в бензole четырехкратным количеством метанола (по объему). Для полноты удаления непрореагировавшего МПОЭ привитые сополимеры промывали несколько раз ацетоном и затем сушили в вакуум-эксикаторе до постоянного веса. В полученных привитых сополимерах определяли содержание углерода и водорода и по содержанию углерода вычисляли состав сополимеров. Были определены также характеристические вязкости (бензол, 20°), константы Хаггинса и термомеханические свойства. Для определения длины основной цепи привитых сополимеров был проведен метанолиз этих сополимеров, и у полученных в результате метанолиза сополимеров стирола с метилметакрилатом были определены характеристические вязкости (бензол, 20°), константы Хаггинса и термомеханические свойства. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 2.

Таблица 3
Сополимеризация стирола и МПОЭ

Опыт, №	Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Элементарный состав (средний), %		$[\eta]$, дл/г	Константа Хаггинса	n/m	Q	Выход привитого сополимера, вес. %
		C	H					
1	0,4	90,72	7,90	1,92	0,28	0,0497	940	83
2	0,8	90,42	7,77	1,18	0,42	0,0604	775	80
3	1,5	90,65	7,80	0,44	0,72	0,0523	895	76
4	3,0	90,85	7,68	0,28	1,27	0,0454	1030	70

Из табл. 3 видно, что концентрация инициатора не влияет на состав образующегося сополимера; вычисленное на основании результатов анализа содержание остатков стирола в сополимере колеблется от 94,30 до 95,65 мол. % (по содержанию углерода). Повышение концентрации перекиси бензоила приводит к понижению характеристической вязкости

сополимера, что является обычным при радикальной полимеризации. Наблюдающееся увеличение константы Хаггинса при понижении характеристической вязкости является вполне закономерным, так как симметрия макромолекул с короткой основной цепью будет большей, чем макромолекул с длинной цепью при одинаковой длине боковых ветвей. Колебания Q носят случайный характер и практически частота прививки у всех полученных привитых сополимеров одинакова.

Таблица 4
Метанолиз привитых сополимеров

Сополимер из опыта, №	Выход продукта метаноли- за, вес. % от исходного привитого сополимера		[η], дл/г	Константа Хаггинса
	найдено	вычислено		
1	92	94,2	2,00	0,25
2	91	93,1	1,40	0,33
3	92	94,0	0,56	0,32
4	91	94,7	0,34	0,87

Из табл. 4 видно, что характеристические вязкости продуктов метанолиза больше характеристических вязкостей исходных привитых сополимеров, а константы Хаггинса — меньше. Это свидетельствует о свертывании макромолекул привитых сополимеров в более симметричные клубки, чем это имеет место у макромолекул продуктов метанолиза.

Рассмотрение термомеханических свойств привитых сополимеров, приведенных на рис. 2, показывает, что с увеличением длины основных цепей температуры размягчения привитых сополимеров повышаются. Это является следствием как увеличения длины основных цепей, так и увеличения числа боковых групп, взаимодействующих друг с другом, в каждой макромолекуле сополимера, связанного с увеличением длины основной цепи. О том, что длина основных цепей макромолекул привитых сополимеров может влиять на термомеханические свойства привитых сополимеров свидетельствует тот факт, что термомеханические свойства продуктов метанолиза привитых сополимеров ухудшаются по мере уменьшения их характеристической вязкости. Следует отметить, что температуры размягчения продуктов метанолиза во всех случаях были ниже температур размягчения исходных привитых сополимеров, и, следовательно, прививка боковых полиэфирных цепей приводит (при данной частоте прививки) к термическому упрочнению полимера.

Нами была проведена сополимеризация МПОЭ с винилацетатом в присутствии 0,2 мол. % динитрила азоизомасляной кислоты (от винилацетата) при 70° в течение 30 час. в запаянных вакуумированных ампулах. Полученные сополимеры растворяли в ацетоне, осаждали из 2%-ного раствора в ацетоне n -гексаном, промывали n -гексаном и бензолом и сушили в вакуум-экскаторе до постоянного веса. В полученных привитых сополимерах было определено содержание углерода и водорода

Таблица 5
Сополимеризация МПОЭ и винилацетата

Молярное со- отношение винилацетат: МПОЭ	Выход приви- того сополи- мера, вес. %	Элементарный состав (средний), %		[η], дл/г	Константа Хаггинса	n/m	Q
		C	H				
2000:1	88	56,09	7,19	3,63	0,47	0,0205	2280
400:1	77	57,60	7,57	2,40	0,39	0,151	310
200:1	72	58,35	7,99	0,54	0,48	0,236	200

и по содержанию углерода вычислен состав сополимеров; были определены также термомеханические свойства, характеристические вязкости (бензол, 20°) и вычислены константы Хаггинса. Полученные результаты приведены в табл. 5 и на рис. 3. Поливинилацетат, полученный в тех же условиях, имел характеристическую вязкость 3,63; константа Хаггинса была равна 0,22. Во всех расчетах молекулярный вес МПОЭ был принят равным 6000.

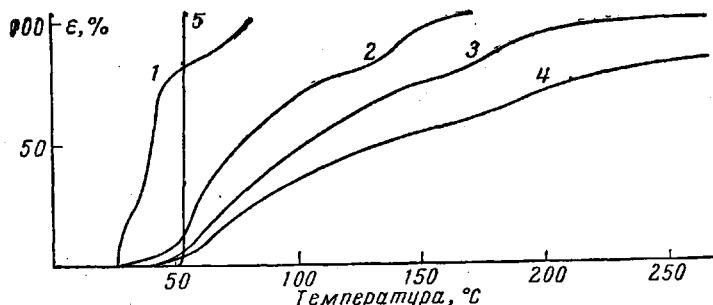


Рис. 3. Термомеханические свойства привитых сополимеров, полученных сополимеризацией МПОЭ и винилацетата:

1 — привитый сополимер, $Q = 200$; 2 — то же, $Q = 310$; 3 — то же, $Q = 2280$;
4 — поливинилацетат; 5 — полиоксиээнанат

Из табл. 5 видно, что с увеличением содержания МПОЭ в исходной смеси частота прививки возрастает и уменьшается характеристическая вязкость, как и при сополимеризации МПОЭ со стиролом. Константы Хаггинса у привитых сополимеров выше, чем у поливинилацетата, полученного в тех же условиях. Рассмотрение рис. 3 показывает, что с увеличением частоты прививки термомеханические кривые сдвигаются в сторону более низких температур. Таким образом, в случае сополимеризации МПОЭ с винилацетатом при принятых соотношениях исходных веществ полизифирные боковые ветви оказывают только пластифицирующее действие.

Рентгеноструктурный анализ показал, что по мере уменьшения Q упорядоченность привитых сополимеров возрастает. При рассмотрении пленок привитых сополимеров, полученных сополимеризацией МПОЭ со стиролом и с винилацетатом, в поляризованном свете были обнаружены сферолиты в пленках из фракции № 6 сополимера МПОЭ со стиролом (см. табл. 1) и из сополимера МПОЭ с винилацетатом с $Q = 200$ (см. табл. 5).

Выводы

Сополимеризацией метакрилата полиэфира ω -оксиээнантовой кислоты со стиролом и винилацетатом получены привитые сополимеры с различной частотой боковых ветвей и определены их свойства в растворе и в конденсированном состоянии.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 919, 1961.
- Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе, Высокомолек. соед., 4, 1709, 1962.
- Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 1, 1733, 1959.

4. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 637, 1961.
5. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 3, 1210, 1961.
6. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомолек. соед., 2, 947, 1960.
7. Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XLV. GRAFT COPOLYMERS
OF THE POLYESTER OF ω -HYDROXYENANTHIC ACID
METHACRYLATE AND STYRENE OR VINYL ACETATE

H. S. Kolesnikov, G. T. Gurgenidze

S u m m a r y

It has been shown that by copolymerization of the polyester of ω -hydroxyenanthic acid methacrylate with styrene and vinyl acetate graft copolymers are obtained with varied distance between the grafted on polyester side chains. The thermomechanical properties of the graft copolymers have been investigated and the intrinsic viscosities and Huggin's constants, determined. Decrease in the distance between the grafted on chains increases the ordering of the graft polymer structure.