

678.674 + 678.746

КАРБОЦЕПНЫЕ ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ

XLVII. ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ИЗ ПОЛИОКСИУНДЕКАНАТА И ПОЛИОКСИЭНАНАТА И СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Цзен Хань-мин, Г. С. Колесников

Ранее нами было показано, что привитые сополимеры, основная цепь которых образована сополимером стирола с малеиновым ангидридом, а боковые ветви — полиоксипеларгонатом, обладают упорядоченной структурой при достаточно высоком содержании полиоксипеларгоната в исходной смеси веществ [1].

С целью выяснения влияния строения прививаемого полизэфира на свойства привитых сополимеров этого типа мы попытались получить привитые сополимеры, боковые ветви которых образованы полиоксиундеканатом или полиоксиэнанатом, и изучить их свойства.

Взаимодействие полиоксиундеканата (ПОУ) с сополимером стирола и малеинового ангидрида проводили по методике, описанной ранее [1]. Полиоксиундеканат был получен поликонденсацией ω -оксиундекановой кислоты нагреванием в токе азота, свободного от кислорода и влаги при 150° в течение 10 час., при 170° — в течение 2 час., при 185° — в течение 3 час. и при 200° — в течение 2 час. Нагревание затем продолжали в вакууме (2—3 мм) при 180° —3 часа и при 200° —2 часа. Полученный полиоксиундеканат имел характеристическую вязкость 0,27 дл/г (бензол, 20°).

Синтез привитых сополимеров проводили в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (1% от веса ПОУ) при 150° ; нагревание продолжалось 20 час. Продукт реакции охлаждали, измельчали и кипятили 1—2 часа с бензолом для удаления непрореагировавшего ПОУ (на каждый грамм продукта реакции брали ~ 100 мл бензола); обработку кипящим бензолом повторяли. После охлаждения деканттировали бензол и дважды экстрагировали бензолом на холода (50 мл бензола при каждой экстракции на 1 г продукта реакции); нерастворившуюся часть отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса при 50° . Высущенный продукт кипятили в течение 0,5—1 часа с ацетоном для удаления непрореагировавшего сополимера стирола с малеиновым ангидридом (сополимера I) (на каждый грамм продукта реакции брали ~ 100 мл ацетона); экстракцию кипящим ацетоном повторяли. Нерастворившийся остаток экстрагировали холодным ацетоном (двумя порциями из расчета 50 мл ацетона на грамм продукта реакции при каждой экстракции), отфильтровывали нерастворившуюся часть и сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Полученный остаток является привитым сополимером.

У привитых сополимеров, полученных при различных соотношениях исходных веществ, были определены степени предельного набухания в бензоле и ацетоне, термомеханические свойства и структура (рентгенографическим методом). Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, а.

Из табл. 1 видно, что с повышением содержания ПОУ в исходной смеси возрастает набухаемость привитых сополимеров в бензоле и уменьшается набухаемость в ацетоне, что свидетельствует об увеличении числа привитых боковых ветвей. Полученные результаты позволяют высказать предположение о возможности использования в качестве параметра, характеризующего степень прививки, величины предельного набухания привитых сополимеров в веществе, являющемся растворителем полимера, привитого в качестве боковых ветвей, и нерастворителем полимера, образующего основную цепь.

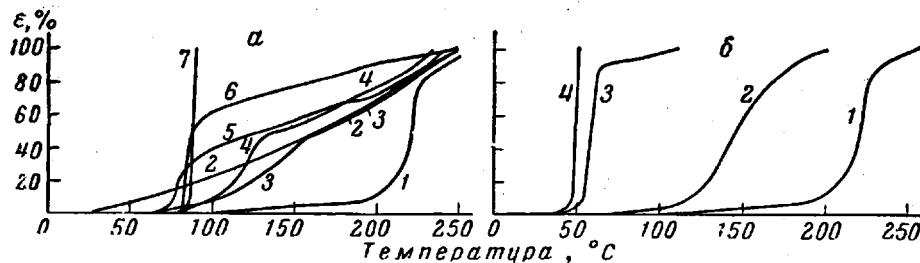


Рис. 1. Термомеханические свойства привитых сополимеров, полученных: а — из сополимера I и ПОУ при соотношении (по весу):

1 — сополимер I; 2 — 83,3 : 16,7; 3 — 66,7 : 33,3; 4 — 50 : 50; 5 — 40 : 60; 6 — 30 : 70; 7 — ПОУ

б — из сополимера I и ПОЭ при соотношении (по весу):

1 — сополимер I; 2 — 50 : 50; 3 — 15 : 85; 4 — ПОЭ

Рентгеноструктурный анализ показал, что упорядоченность структуры привитых сополимеров возрастает по мере увеличения содержания ПОУ в исходной смеси веществ.

Из рис. 1, а, на котором приведены термомеханические кривые привитых сополимеров и исходных веществ, снятые на приборе Цетлина и сотр. [2] при нагрузке 100 г на пuhanсон диаметром 4 мм, видно, что термомеханические свойства привитых сополимеров приближаются к термомеханическим свойствам ПОУ по мере увеличения содержания ПОУ в смеси исходных веществ.

Привитые сополимеры из полиоксиээнаната (ПОЭ) и сополимера I получали так же, как и привитые сополимеры из ПОУ и сополимера I с тем отличием, что при выделении привитых сополимеров проводили экстракцию только бензolem для удаления непрореагировавшего ПОЭ. Экстрагирование ацетоном не проводили, так как было найдено, что привитые сополимеры частично растворяются в ацетоне. ПОЭ синтезировали поликонденсацией ω -оксиээнантовой кислоты по методике, указанной выше для син-

Таблица 1

Привитые сополимеры, полученные взаимодействием полиоксиундеканата (ПОУ) и сополимера стирола с малеиновым ангидридом (сополимера I)

Состав исходной смеси, вес. %	Получено, вес. % от исходной смеси			Степень предельного набухания (%) привитого сополимера в		Структура	
	сополимер I	ПОУ	привитого сополимера	продукта, растворимого в			
				ацетоне	бензоле		
83,3	16,7	39,2	56,6	4,2	3100	290	Аморфная упорядоченная Кристаллическая
66,7	33,3	50,7	34,7	14,7	2120	510	То же
50,0	50,0	46,5	20,0	23,5	1120	825	» »
40,0	60,0	45,0	14,4	30,0	785	925	» »
30,0	70,0	40,0	9,0	38,5	560	1100	» »
15,0	85,0	12,0	1,2	74,8	100	1300	» »

теза ПОУ. Полученный ПОЭ обладал характеристической вязкостью $0,15 \text{ дL/g}$ (бензол, 20°). Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что и в этом случае набухаемость привитых сополимеров в бензоле возрастает с увеличением содержания ПОЭ в исходной смеси веществ. Повышение содержания ПОЭ в исходной смеси приводит

Таблица 2
Привитые сополимеры, полученные взаимодействием ПОЭ
и сополимера I

Состав исходной смеси, вес. %		Привес к исходному сополимеру I, вес. %	Степень предельного набухания в бензоле, %	Структура
сополимер I	ПОЭ			
83,3	16,7	5	130	Аморфная
66,7	33,3	18	220	То же
50,0	50,0	40	330	» »
40,0	60,0	Не определяли	» »	
30,0	70,0	То же		Кристаллическая
15,5	85,5	» »		То же

к повышению упорядоченности привитых сополимеров (по данным рентгеноструктурного анализа). Из рис. 1, б видно, что термомеханические свойства привитых сополимеров приближаются к термомеханическим свойствам ПОЭ по мере увеличения содержания ПОЭ в исходной смеси веществ.

При сопоставлении результатов рентгеноструктурного анализа привитых сополимеров, полученных взаимодействием сополимера I с ПОЭ, полиоксиципеларгонатом [1] и ПОУ, наблюдается определенная связь между образованием высокоупорядоченных (кристаллических) привитых сополимеров и содержанием полиэфира в исходной смеси веществ. С увеличением длины углерод — углеродной цепи между сложноэфирными группами в полиэфире уменьшается концентрация полиэфира в исходной смеси веществ, необходимая для получения привитого сополимера упорядоченной структуры. В случае ПОЭ эта концентрация равна 70 вес. %, полиоксиципеларгоната — 50 вес. % [1], а в случае ПОУ — 33,3 вес. %. Поскольку условия синтеза полиэфиров из ω -оксикарбоновых кислот во всех случаях были одинаковы, можно предполагать, что коэффициенты полимеризации полиэфиров мало отличаются друг от друга. Если это справедливо, то молярные концентрации полиэфиров, при которых будет происходить образование упорядоченных привитых сополимеров, будут различаться сильнее, чем весовые. По нашему мнению уменьшение гибкости сложноэфирных цепей (в результате уменьшения относительного содержания сложноэфирных групп в цепи) облегчает их упаковку в упорядоченные пачки, а увеличение расстояния между сложноэфирными группами благоприятствует образованию упорядоченных пачек больших размеров.

Рис. 2. Зависимость степени предельного набухания в бензоле привитых сополимеров, полученных из сополимера I и полиэфиров, от содержания полиэфиров в исходной смеси веществ:

1 — ПОЭ; 2 — полиоксиципеларгонат; 3 — ПОУ

О повышении плотности упаковки полиэфиров с увеличением длины углерод — углеродных цепей в основных звеньях полиэфиров свидетельствует повышение температуры плавления полиэфиров при переходе от ПОЭ к ПОУ. Температуры плавления, найденные экстраполяцией прямолинейных участков термомеханических кривых полиэфиров на ось температур (см. рис. 1, а и б и [1]), равны для ПОЭ $\sim 46^\circ$, для полиоксиципеларгоната $\sim 69^\circ$ и для ПОУ $\sim 87^\circ$.

Интересно сопоставить набухаемость в бензоле привитых сополимеров, полученных взаимодействием сополимера стирола с малеиновым ангидридом с полиэфирами из ω -оксиэнантовой, ω -оксицеларгоновой и ω -оксиундекановой кислот. На рис. 2 приведена зависимость набухаемости привитых сополимеров в бензоле от содержания соответствующего полиэфира в смеси веществ, применяемой для синтеза привитого сополимера. Поскольку степень прививки возрастает симбатно содержанию полиэфира в исходной смеси, то, по нашему мнению, можно провести качественное сопоставление набухаемости привитых сополимеров данного типа. Из рис. 2 видно, что набухаемость привитых сополимеров возрастает по мере увеличения расстояния между сложноэфирными группами в макромолекулах полиэфиров. Таким образом, уменьшение относительного содержания полярных групп в боковых полиэфирных ветвях привитых сополимеров способствует повышению набухаемости последних в неполярных растворителях.

ИК-спектр привитого сополимера из сополимера I и ПОЭ отличается от ИК-спектра сополимера I наличием полос поглощения 1700—1750 и 1200 cm^{-1} , характерных для сложноэфирных групп, и полосы поглощения 3000 cm^{-1} , характерной для карбоксильной группы карбоновых кислот; аналогичные результаты были получены ранее в случае привитого сополимера из сополимера I и полиоксицеларгоната [1].

Авторы приносят благодарность А. И. Китайгородскому и его сотрудникам за рентгеноструктурный анализ привитых сополимеров и Н. А. Чумяевскому за спектроскопическое исследование исходного и привитого сополимеров.

Выводы

Взаимодействием сополимера малеинового ангидрида и стирола с полиоксиэнанатом и полиоксиундеканатом получены привитые сополимеры и изучены их свойства.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 1415, 1961.
2. Б. Л. Цетлин и др., Заводск. лаборатория, 22, 352, 1956.

CARBOCHAIN POLYMERS AND COPOLYMERS. XLVII. GRAFT COPOLYMERS OF POLYHYDROXYUNDECANATE AND POLYHYDROXYENANTHATE WITH STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER

Tsen Khan-min, H. S. Kolesnikov

Summary

Graft copolymers have been obtained in the reaction between polyhydroxyundecanate and polyhydroxyenanthate with styrene-maleic anhydride copolymer. The minimum polyester content in the initial reaction mixture necessary for obtaining a graft copolymer of regular structure diminishes in the order polyhydroxyundecanate < polyhydroxypelargonate < polyhydroxyenanthate. The ultimate swelling of the graft copolymers in benzene depends not only upon the degree of grafting but also upon the nature of the grafted-on polyester. The IR spectra of the graft copolymers contain 1200, 1700—1750 and 3000 cm^{-1} bands absent in the styrene-maleic anhydride copolymer.