

УДК 66.095.26:678.(742+746)-13

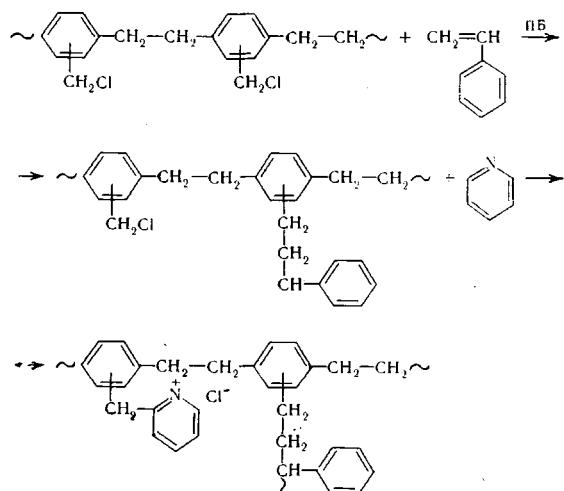
ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА
С ПОЛИСТИРОЛОМ, СОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

**Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов,
Т. С. Моргис**

Синтез привитых сополимеров с использованием реакции передачи цепи через полимер обычно приводит к получению смесей, содержащих одновременно с привитым сополимером соответствующие гомополимеры, очистка от которых часто представляет сложную задачу из-за близкой растворимости привитых сополимеров и гомополимеров. Эта задача облегчается в случае синтеза привитых сополимеров, компоненты которых резко отличаются друг от друга по растворимости. К числу таких привитых сополимеров относятся привитые сополимеры дифильного типа, в построении которых участвуют гидрофильный и гидрофобный полимеры. Описаны привитые сополимеры дифильного типа, включающие цепи полиметакриловой кислоты и сложного полиэфира ω -оксипеларгоновой [1], поликарболовой кислот, полифениленэтила [2] и др.

Однако синтез привитых сополимеров дифильного типа по способу передачи цепи через полимер обычно трудно осуществим вследствие плохой совместимости исходных веществ. В связи с этим представляется интересным получение привитых сополимеров дифильного типа прививкой гидрофобного полимера к другому полимеру, являющемуся также гидрофобным, но содержащему функциональные группы, дальнейшее превращение которых приводит к образованию гидрофильного полимера.

Нами был осуществлен синтез привитого сополимера прививкой полистирола к хлорметилированному полифениленэтилу. При дальнейшем аминировании привитого сополимера непрореагировавшие хлорметильные группы переходят в соли четвертичного аммониевого основания. В результате образуется привитый сополимер дифильного типа, содержащий гидрофобный полимер — полистирол и гидрофильный полимер — аминированный полифениленэтил. Процесс осуществляется по следующей схеме



Прививку полистирола к хлорметилированному полифениленэтилу осуществляли по способу передачи цепи. Как известно, при проведении привитой сополимеризации методом передачи цепи эффективность прививки зависит от наличия подвижных групп или атомов в основном полимере и повышается с возрастанием подвижности этих групп или атомов. Установлено также, что атомы хлора хлорметильных групп ароматических ядер обладают большой подвижностью, на чем и основаны многие превращения этих групп в органическом синтезе. Следовательно, наличие хлорметильной группы в сополимере при синтезе привитого сополимера по способу

Таблица 1

Влияние концентрации инициатора на процесс привитой сополимеризации (Условия реакции: продолжительность реакции 8 час., весовое соотношение хлорметилированный полифениленэтил : стирол в исходной смеси 30 : 70)

Концентрация ПБ, вес. % от стирола	Выход привитого сополимера (ПС), %	Содержание Cl в ПС до аминирования, %	Содержание Cl в ПС после аминирования, %	Содержание полистирола в ПС, %
0,5	42	8,1	3,3	65
1	58	7,0	3,1	66
2	64	6,2	2,9	69
5	65	4,3	3,1	66

Таблица 2

Влияние температуры реакции на процесс привитой сополимеризации (Условия реакции: количество ПБ 2% от веса стирола, продолжительность реакции 8 час., весовое соотношение хлорметилированный полифениленэтил : стирол в исходной смеси 30 : 70)

Температура реакции, °C	Выход ПС, %	Содержание Cl в ПС до аминирования, %	Содержание Cl в ПС после аминирования, %	Содержание полистирола в ПС, %
60	53	11,5	3,2	76
80	62	8,1	2,9	69
95	63	6,2	2,9	69
125	68	2,9	2,6	74

передачи цепи повышает константу передачи цепи через этот полимер и тем самым повышает выход привитого сополимера.

Синтез привитого сополимера хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом осуществляли полимеризацией стирола в присутствии хлорметилированного полифениленэтила с молекулярным весом 13 000, который был предварительно растворен в стироле. В качестве инициатора использовали перекись бензоила (ПБ).

Сополимеризацию проводили блочным методом в ампулах, которые после заполнения реакционной смесью продували аргоном, запаивали и помещали в термостат. По окончании реакции ампулы охлаждали и их содержимое растворяли в бензole. Привитый сополимер осаждали из раствора изопропиловым спиртом и сушили в вакууме при 40°.

Как известно, на эффективность прививки в реакциях привитой сополимеризации по способу передачи цепи через полимер влияют различные факторы. Нами было изучено влияние таких факторов, как концентрация инициатора, температура реакции и продолжительность реакции на процесс привитой сополимеризации хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом.

Важным фактором, влияющим на процесс привитой сополимеризации по способу передачи цепи через полимер, является тип и количество инициатора. Отмечается [3], что наиболее эффективным инициатором привитой сополимеризации методом передачи цепи через полимер является перекись бензоила, причем с повышением концентрации инициатора возрастает эффективность прививки. Из результатов, приведенных в табл. 1, следует, что с повышением концентрации инициатора выход привитого сополимера повышается. Это указывает на то, что образование привитого сополимера происходит в основном в результате прямой атаки основной цепи хлорметилированного полифениленэтила инициирующими реакцию радикалами с образованием макрорадикалов, инициирующих полимеризацию стирола с образованием боковых ветвей.

Дальнейшие опыты проводили при концентрации ПБ, равной 2% от веса стирола. Следует отметить, что относительно высокая концентрация инициатора позволяет, с одной стороны, повысить эффективность прививки, с другой — синтезировать привитые сополимеры с небольшой вязкостью. Это обстоятельство является важным при дальнейшем химическом превращении полимеров и сополимеров, так как химические превращения полимеров с высокой вязкостью обычно сопровождаются побочными реакциями, приводящими, в большинстве случаев, к образованию структурированных трехмерных продуктов.

Другим важным фактором, влияющим на процесс привитой сополимеризации по способу передачи цепи через полимер, является температура реакции. Скорость реакции передачи цепи через полимер возрастает при

Таблица 3

Влияние продолжительности реакции на процесс привитой сополимеризации
(Условия реакции: концентрация ПБ 2% от веса стирола, температура реакции 95°, весовое соотношение хлорметилированный полифениленэтил : стирол в исходной смеси 30 : 70)

Продолжительность реакции, часы	Выход ПС, %	Содержание Cl в ПС до аминирования, %	Содержание Cl в ПС после аминирования, %	Содержание полистирола в ПС, %
2	59	9,5	3,2	67
5	61	6,9	3,2	67
8	63	5,7	2,9	69
12	63	3,0	2,7	73

Таблица 4

Свойства привитых сополимеров

Содержание хлорметилированного полифениленэтила в исходной смеси, %	Выход ПС, %	Содержание Cl в ПС до аминирования, %	Содержание Cl в ПС после аминирования, %	Содержание полистирола в ПС, %
20	62	2,7	2,6	79
30	58	3,0	2,8	72
40	56	5,5	3,7	62
50	46	10	7,7	21

повышении температуры в большей степени, чем скорость реакции роста цепи вследствие того, что энергия активации реакции передачи цепи выше энергии активации роста цепи. По этой причине обычно привитую сополимеризацию методом передачи цепи через полимер проводят при относительно высоких температурах. Как следует из табл. 2, в процессе привитой сополимеризации хлорметилированного полифениленэтила со стиролом выход привитого сополимера возрастает с повышением температуры реакции.

Дальнейшие опыты проводили при 95°.

Было найдено, что при привитой сополимеризации хлорметилированного полифениленэтила со стиролом выход привитого сополимера повышается с увеличением продолжительности реакции (см. табл. 3).

На основании проведенных исследований были выбраны следующие условия реакции привитой сополимеризации хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом: количество ПБ 2% от веса стирола, температура реакции 95°, продолжительность реакции 8 час. Синтезированный при этих условиях привитый сополимер хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом представляет собой порошкообразный продукт светло-коричневого цвета, легко растворимый в бензоле, диоксане и других органических растворителях.

Полученный привитый сополимер, содержащий хлорметильные группы, аминировали пиридином. Аминирование проводили в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, помещенной в водянную баню с температурой 50°. В колбу помещали 10%-ный раствор привитого сополимера хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом в диоксане и пиридин, взятый в двухкратном мольном избытке по отношению к содержанию хлорметильных групп в привитом сополимере. Реакцию аминирования проводили в течение 6 час. По окончании аминирования

выпавший осадок отделяли, обрабатывали петролейным эфиром до исчезновения запаха пиридина и сушили в вакууме при 40° . Полученный таким образом аминированный привитый сополимер последовательно обрабатывали бензолом и водой для удаления гомополимеров. В результате получали привитый сополимер дифильного типа, состоящий из основной цепи аминированного полифениленэтила и боковых полистирольных ветвей.

В табл. 4 представлены основные свойства привитых сополимеров дифильного типа, синтезированных при различном содержании хлорметилированного полифениленэтила в исходной смеси.

Представляло интерес изучение зависимости свойств привитых сополимеров от свойств гомополимеров, составляющих основную цепь и привитые боковые ветви. Однако прежде всего следовало выяснить являются

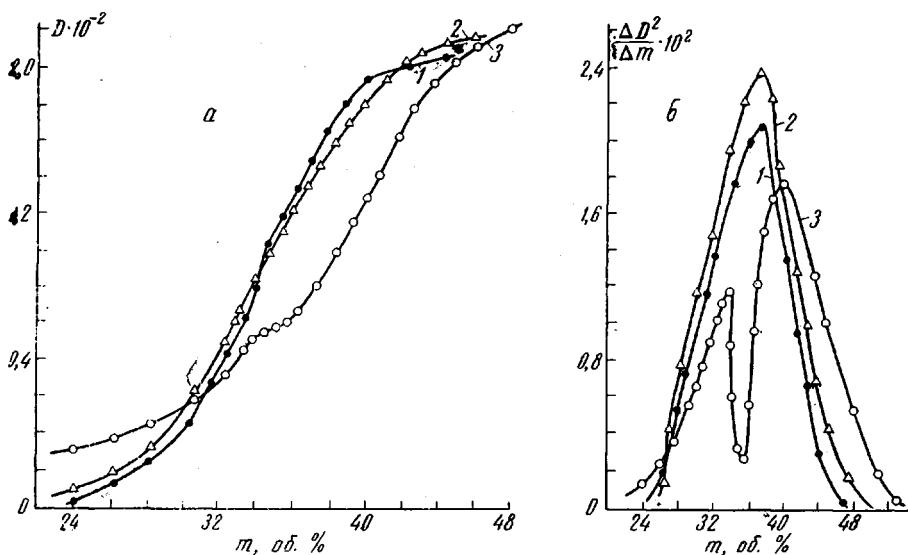


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые турбидиметрического титрования привитых сополимеров (ПС) хлорметилированного полифениленэтила (ХПФЭ) с полистиролом. Содержание ХПФЭ в ПС (%): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 40

ли синтезированные сополимеры привитыми сополимерами или смесью гомополимеров. Для этой цели нами изучалось молекулярновесовое распределение (МВР) синтезированных привитых сополимеров методом турбидиметрического титрования.

На рис. 1, а представлены интегральные кривые МВР неаминированных привитых сополимеров хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом. Как видно из рисунка, на интегральных кривых привитых сополимеров, содержащих в исходной смеси от 20 до 30 % хлорметилированного полифениленэтила (кривые 1, 2), не имеется перегибов, в то время как на интегральной кривой привитого сополимера, содержащего в исходной смеси 40 % хлорметилированного полифениленэтила (кривая 3), появляется перегиб. Дифференциальные кривые МВР, представленные на рис. 1, б, также показывают, что в случае привитых сополимеров, содержащих в исходной смеси 20—30 % хлорметилированного полифениленэтила (кривые 1, 2), в результате реакции образуется однородный продукт, т. е. чистый привитый сополимер, а в случае проведения реакции при содержании в исходной смеси 40 % хлорметилированного полифениленэтила образуется неоднородный продукт, о чем свидетельствует наличие перегиба на дифференциальной кривой МВР. По-видимому, в этом случае часть

хлорметилированного полифениленэтила не успевает вступить в реакцию.

Передача цепи через хлорметилированный полифениленэтил происходит очень легко.

Действительно, константа передачи цепи полистирольными радикалами через бензилхлорид, в какой-то мере моделирующий хлорметилированный полифениленэтил, при 60° равна $15,6 \cdot 10^{-5}$, что почти в 100 раз превышает

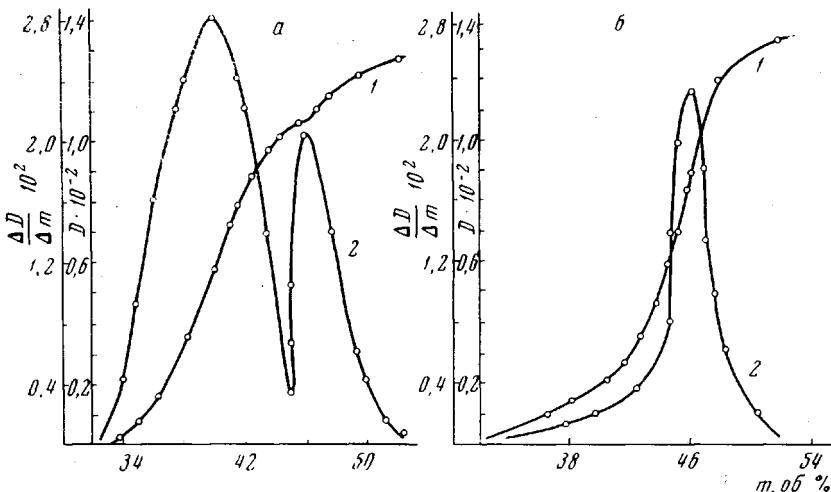


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования механической смеси, содержащей 20% ХПФЭ, (а) и аминированного привитого сополимера (б):
1 — интегральная и 2 — дифференциальная кривые

константу передачи цепи полистирольными радикалами при тех же условиях через молекулы бензола, которая равна $0,18 \cdot 10^{-5}$ [4]. Следовательно, и в процессе привитой сополимеризации хлорметилированного полифениленэтила со стиролом взаимодействие растущих цепей полистирола с макромолекулами хлорметилированного полифениленэтила во много раз чаще заканчивается реакцией, чем при взаимодействии с полифениленэтилом, не содержащим групп CH_2Cl . В результате реакции образуются макрорадикалы, инициирующие полимеризацию стирола. Такие же макрорадикалы образуются в результате взаимодействия макромолекул хлорметилированного полифениленэтила с радикалами, возникающими при распаде перекиси бензоила. Полимеризация стирола, инициированная макрорадикалами полифениленэтила, приводит к образованию привитого сополимера. Отсутствие обнаруживаемых количеств гомополимера стирола в продуктах привитой сополимеризации свидетельствует о том, что макрорадикалы образуются преимущественно в результате взаимодействия хлорметилированного полифениленэтила с радикалами, являющимися продуктами распада перекиси бензоила. Не исключена возможность, что макрорадикалы гомополистирола рекомбинируют с полистирольными радикалами, являющимися боковыми ветвями привитого сополимера. Нам кажется также возможным взаимодействие растущих радикалов гомополистирола с хлорметильными группами хлорметилированного полифениленэтила на ранней стадии роста цепи, что приводит к образованию полистирола низкого молекулярного веса, не осаждающегося при очистке продуктов привитой сополимеризации.

Об отсутствии гомополистирола в продуктах привитой сополимеризации свидетельствует и тот факт, что после аминирования привитого сополимера в растворимых в бензole фракциях чистого гомополистирола обнаружено не было. Растворимые в бензole фракции содержат азот и ионы хлора и представляют собой, по-видимому, привитый сополимер с неболь-

шим содержанием аминированного хлорметилированного полифениленэтила.

На рис. 2, а представлены интегральная и дифференциальная кривые МВР механической смеси, содержащей 20% хлорметилированного полифениленэтила и 80% полистирола; наличие перегиба на интегральной кривой и второго пика на дифференциальной кривой МВР свидетельствует о неоднородности этих образцов.

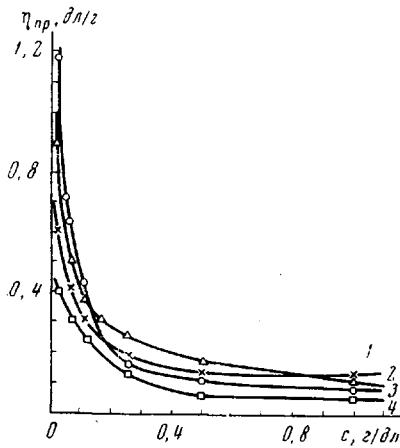


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации:
1 — аминированный привитый сополимер (АПС), содержащий 20% ХПФЭ в исходной смеси;
2 — АПС, содержащий 30% ХПФЭ; 3 — АПС, содержащий 40% ХПФЭ; 4 — аминированный полифениленэтил

Рис. 4. Зависимость $(\eta_{ud}/c)^{-1}$ от \sqrt{c} (обозначения те же, что и на рис. 3)

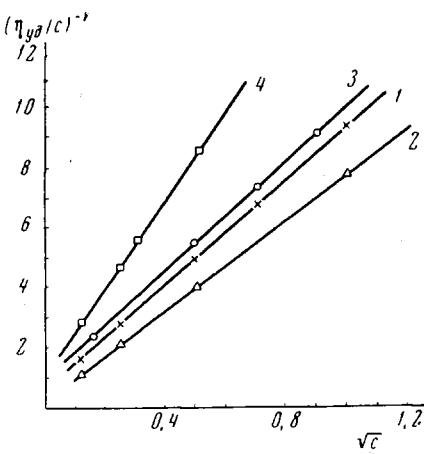


Рис. 4

После аминирования привитого сополимера и последовательной обработки бензолом и водой образуется привитый сополимер, не содержащий гомополимеров, о чем свидетельствует обычный характер интегральной кривой и один максимум на дифференциальной кривой МВР (рис. 2, б).

Для привитых сополимеров дифильного типа характерным является их отношение к органическим растворителям. Обычно такие сополимеры растворяются в смесях полярных и неполярных растворителей. В табл. 5 представлены данные о растворимости синтезированного нами привитого сополимера дифильного типа. Для сравнения приведены данные о растворимости гомополимеров.

Таблица 5

Растворимость привитых сополимеров (ПС) и гомополимеров

Растворитель	Хлорметилированный полифениленэтил	Аминированный полифениленэтил	Полистирол	ПС до аминирования	ПС после аминирования
Бензол	р	н	р	р	н
Метанол	н	р	н	н	н
Диметилформамид	р	р	р	р	р
Вода	н	р	н	н	н
Бензол : метанол (1 : 1)	н	н	н	н	р
Бензиловый спирт	н	н	р	р	р

Примечание. р — растворяется, н — не растворяется.

римости гомополимеров, а также привитого сополимера хлорметилированного полифениленэтила с полистиролом. Привитый сополимер, состоящий из аминированного полифениленэтила и полистирола, т. е. содержащий и полярный и неполярный полимеры, не растворяется как в полярных, так и в неполярных растворителях. В то же время этот привитый сополимер растворяется в смеси метанола и бензола (1 : 1), т. е. в смеси полярного и неполярного растворителей, а также в бензиловом спирте, молекулы которого можно рассматривать как молекулы, содержащие остатки полярного и неполярного растворителей.

О растворении привитых сополимеров дифильного типа в бензиловом спирте см. также [1].

Синтезированный привитый сополимер хорошо растворяется в диметилформамиде, в котором хорошо растворяются и полистирол, и продукт аминирования хлорметилированного полифениленэтила.

Представляло интерес исследовать поведение растворов синтезированных привитых сополимеров в диметилформамиде. Известно [5], что зависимость приведенной вязкости от концентрации для полимерных полиэлектролитов в неионизирующих растворителях (бензол, хлороформ) имеет линейный характер, а в ионизирующих растворителях (ацетон, диметилформамид, метанол) описывается вогнутой кривой. На рис. 3 представлены зависимости приведенной вязкости от концентрации растворов в диметилформамиде для синтезированных привитых сополимеров с различным содержанием аминированного полифениленэтила, а также для продукта аминирования хлорметилированного полифениленэтила. Как видно из этого рисунка, приведенная вязкость возрастает по мере разбавления раствора как для привитых сополимеров, так и для продукта аминирования хлорметилированного полифениленэтила. Интересно отметить, что зависимость $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ от $1/c$ для синтезированных привитых сополимеров, а также для продукта аминирования хлорметилированного полифениленэтила в растворе в диметилформамиде носит линейный характер (рис. 4). Это свидетельствует о том, что эмпирическое уравнение Фуосса и Штраусса [6], описывающее поведение водных растворов полимерных полиэлектролитов, справедливо и для неводных растворов полиэлектролитов.

Нами было проведено термомеханическое исследование синтезированных привитых сополимеров. Термомеханические кривые, представленные на рис. 5, были сняты на приборе Журкова (нагрузка — 1,5 кГ/см², продолжительность действия нагрузки — 10 сек.). Для сравнения приведены термомеханические кривые гомополимеров. Из рис. 5 видно, что температура размягчения синтезированных привитых сополимеров и гомополимеров невысока и равна 65—70°. Это связано с невысоким молекулярным весом (η_{sp}) синтезированных сополимеров и полимеров. У продуктов аминирования хлорметилированного полифениленэтила и привитого сополимера температуры текучести несколько выше температур текучести соответствующих хлорметилированных производных, что связано, по-видимому, с введением в макромолекулы сильнополярных пиридиниевых групп.

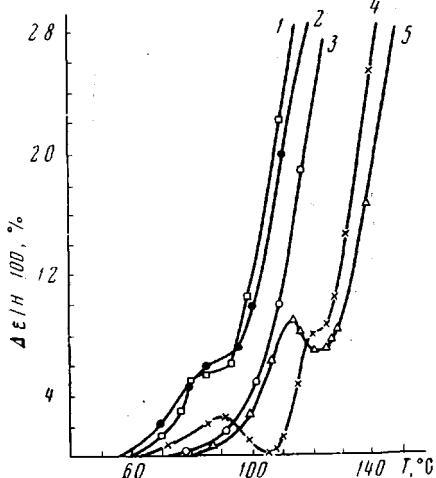


Рис. 5. Термомеханические кривые:

1 — полистирол, 2 — ХПФЭ, 3 — привитый сополимер ХПФЭ с полистиролом (20% ХПФЭ), 4 — продукт аминирования хлорметилированного полифениленэтила, 5 — АПС, полученный из сополимера, синтезированного из исходной смеси, содержащей 20% ХПФЭ

ет о том, что эмпирическое уравнение Фуосса и Штраусса [6], описывающее поведение водных растворов полимерных полиэлектролитов, справедливо и для неводных растворов полиэлектролитов.

Нами было проведено термомеханическое исследование синтезированных привитых сополимеров. Термомеханические кривые, представленные на рис. 5, были сняты на приборе Журкова (нагрузка — 1,5 кГ/см², продолжительность действия нагрузки — 10 сек.). Для сравнения приведены термомеханические кривые гомополимеров. Из рис. 5 видно, что температура размягчения синтезированных привитых сополимеров и гомополимеров невысока и равна 65—70°. Это связано с невысоким молекулярным весом (η_{sp}) синтезированных сополимеров и полимеров. У продуктов аминирования хлорметилированного полифениленэтила и привитого сополимера температуры текучести несколько выше температур текучести соответствующих хлорметилированных производных, что связано, по-видимому, с введением в макромолекулы сильнополярных пиридиниевых групп.

Выходы

1. Синтезирован привитый сополимер дифильного типа прививкой стиrola к хлорметилированному полифениленэтилу с последующим его аминированием.

2. Изучение молекулярновесового распределения продукта показало, что синтезированный привитый сополимер дифильного типа после соответствующей обработки не содержит гомополимеров.

3. Изучена растворимость привитого сополимера, а также поведение раствора привитого сополимера в диметилформамиде.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
26 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, Цзэн Хан-минь, Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.
2. А. Е. Чучин, Диссертация, 1966.
3. У. Бёрлент, А. Хоффман, Привитые и блок-сополимеры, Изд-во иностр. лит., 1963.
4. С. Н. Бэмфорд и др., Кинетика радикальной полимеризации, Изд-во иностр. лит., 1961.
5. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 347, 1960.
6. R. Fuoss, J. Stranss, J. Polymer Sci, 3, 248, 1948.

GRAFT-COPOLYMERS OF POLYPHENYLENEETHYL WITH POLYSTYRENE CONTAINING FUNCTIONAL GROUPS

[*H. S. Kolesnikov*], *A. S. Tevitna, A. T. Dzhaltilov, T. S. Morgis*

Summary

Graft-copolymer has been synthesized by grafting of styrene to chloromethylated polyphenyleneethyl. After amination of the polymer and certain treatment bipolar copolymer without admixture of the homopolymers have been obtained. Solubility of the copolymer has been studied. The dependence of η_{sp}/c versus γ/c in dimethylformamide solution is linear.