

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.952.6+547.366+547.391.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГИДРОКСИЛ- И
 КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ
 В РАСТВОРАХ

II. СИНТЕЗ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА
 ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ-МЕТАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА

В. А. ДАНИЕЛЯН, В. Г. БАРХУДАРЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 18 VII 1969

Установлено, что полидиметилвинилэтилкарбинол (ПДМВЭК) проявляет большую склонность к окислению молекулярным кислородом, с образованием перекисных групп вдоль макромоллекулярных цепочек. Последние использованы как макроинициаторы для полимеризации метакриловой кислоты по свободно радикальному механизму, с образованием привитого сополимера полжкарбинол-метакриловая кислота. Получено несколько образцов привитого сополимера с разным содержанием метакриловой кислоты. Определены вязкости и сняты термомеханические кривые привитых сополимеров. Образование привитого сополимера доказано турбидиметрическим титрованием и ИК спектроскопией.

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Одним из свободно-радикальных способов активации макромолекулы с целью создания центров прививки является окисление полимеров озонном или кислородом [1—5]. Применение второго варианта обычно требует нагревания основного полимера выше 70°. Вследствие больших скоростей разложения образующихся перекисей или гидроперекисей в этих условиях частичная деструкция основного полимера неизбежна.

В настоящей работе описан способ получения привитых сополимеров на основе ПДМВЭК с достаточно высоким содержанием привитых цепей, инициированных перекисными центрами, образующимися окислением молекулярным кислородом при температурах ниже комнатной.

Столь легкое неинициированное окисление ПДМВЭК молекулярным кислородом, по-видимому, можно объяснить структурными особенностями полимера [6]. Прямое окисление полимера осуществлено пропусканьем газообразного кислорода через метанольные растворы ПДМВЭК. Понижение температуры способствует интенсификации процесса. Содержание активного кислорода при 10—12° в зависимости от скорости расхода кислорода, а также поверхности и времени контакта

жидкость-газ составляет 2—7% в пересчете на окисленные звенья. Накопление активного кислорода с понижением температуры, по-видимому, объясняется меньшей энергией активации образования перекиси, по сравнению с энергией активации ее разложения [7].

Привитые сополимеры были получены добавлением метакриловой кислоты к метанольным растворам окисленного ПДМВЭК с последующим нагреванием смеси при температурах, обеспечивающих довольно высокие скорости разложения центров, инициирующих привитую сополимеризацию (50—60°). Важно отметить, что разложение перекисных групп не сопровождается деструкцией основного полимера даже в отсутствие прививаемого мономера. На это указывает постоянство характеристической вязкости $[\eta]$ ПДМВЭК (0,730 дл/р) до окисления и после полного разложения перекисных групп в кипящем метаноле. Отсутствие процессов окислительной деструкции у поликарбинола, в противоположность обычным полимерам, объясняется, по-видимому, циклическим строением ПДМВЭК [6]. Интересно, что реакция прививки не сопровождается также гомополимеризацией метакриловой кислоты. Одним из доказательств этого является отсутствие полиметакриловой кислоты (ПМАК) в маточном растворе после осаждения привитого сополимера водой из метанольного раствора. В случае присутствия ПМАК последняя должна была бы перейти в водно-метанольную смесь, в которой гомо-ПМАК растворяется.

В таблице приведены составы синтезированных указанным способом привитых сополимеров, соответствующие значения $[\eta]$ в метаноле и константы Хаггинса K' . Составы привитых сополимеров определялись по данным элементарного анализа. Для прививки был использован ПДМВЭК с $[\eta] = 0,730$, $K' = 0,848$, $\bar{M}_w = 2,56 \cdot 10^5$ (измерением светорассеяния методом двойной экстраполяции). Все измерения проводились в метаноле при 20°.

Использованная нами для разных измерений ПМАК ($[\eta] = 0,8$ дл/гр в метаноле, 20°) была синтезирована радикальной полимеризацией метакриловой кислоты (МАК).

Таблица
Составы вязкости привитого сополимера
ПДМВЭК—метакриловая кислота (метанол, 20°)

№ образца	Содержание МАК, вес. %	$[\eta]$, дл/гр	k'
1	10,44	0,768	0,405
2	25,60	0,610	0,173
3	30,97	0,605	0,770
4	31,85	0,790	0,206
5	33,41	0,995	0,310
6	54,05	1,715	0,245

Разница между $[\eta]$ и K' исходного ПДМВЭК и привитых сополимеров связана не только с изменением химического состава и рядом факторов (как совместимость привитых и основных цепей), но и длиной и частотой привитых цепей. Во всяком случае после 30%-ного содержания МАК вязкость привитых сополимеров больше вязкости исходного ПДМВЭК.

Растворителями для привитых сополимеров являются растворители, общие для обоих составных гомополимеров—метанол, этанол, и диметилформамид. Вода—типичный растворитель для ПМАК, не растворяет привитый сополимер, так как максимальное содержание ПМАК в сополимере (54,05%) еще недостаточно велико для сольubilизации не растворимых в воде макромолекул ПДМВЭК. Для дополнительного доказательства протекания реакции прививки привитый сополимер (образец № 5) был исследован турбидиметрическим титрованием в системе метанол—вода (рис. 1).

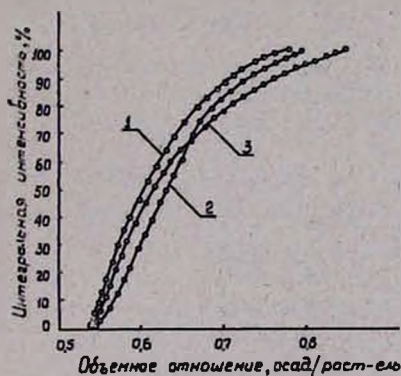


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования: 1 — ПДМВЭК; 2 — смесь ПДМВЭК—ПМАК; 3 — привитый сополимер ПДМВЭК — метакриловая кислота. Растворитель—метанол, осадитель—вода (абсолютные величины интенсивностей различны соответственно содержанию ПДМВЭК в образцах).

Как видно из рисунка 1, при одинаковых порогах осаждения индивидуального ПДМВЭК, механической смеси его с ПМАК (33,5 вес. %) и привитого сополимера (образец № 5) последний имеет более растянутую область осаждения благодаря привитым ветвям ПМАК, связанным с ПДМВЭК.

На рисунке 2 приведены ИК спектры ПДМВЭК, ПМАК и привитого сополимера (образец № 6) в области $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. Характерно

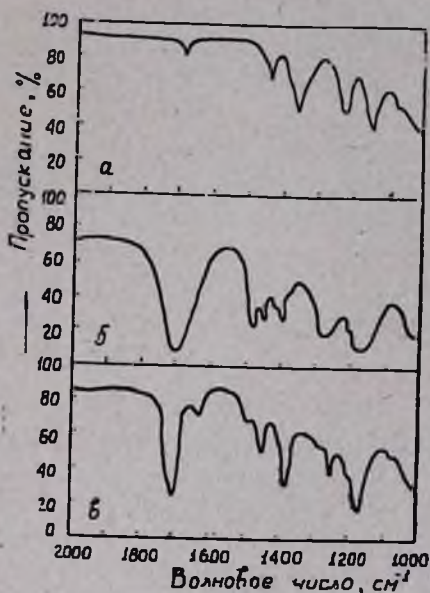


Рис. 2. ИК спектры: а — ПДМВЭК; б — ПМАК; в — привитый сополимер ПДМВЭК — метакриловая кислота.

появление пслсы 1710 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в карбоксильной группе) в спектре приенного сополимера. Та же полса присутствует в спектре ПМАК. Полоса 1160 см^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ в *трет*-ОН ПДМВЭК) в спектре привитого с сополимера сдвинута до $\approx 1175 \text{ см}^{-1}$ благодаря наложению полосы ПМАК в области $1170\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$.

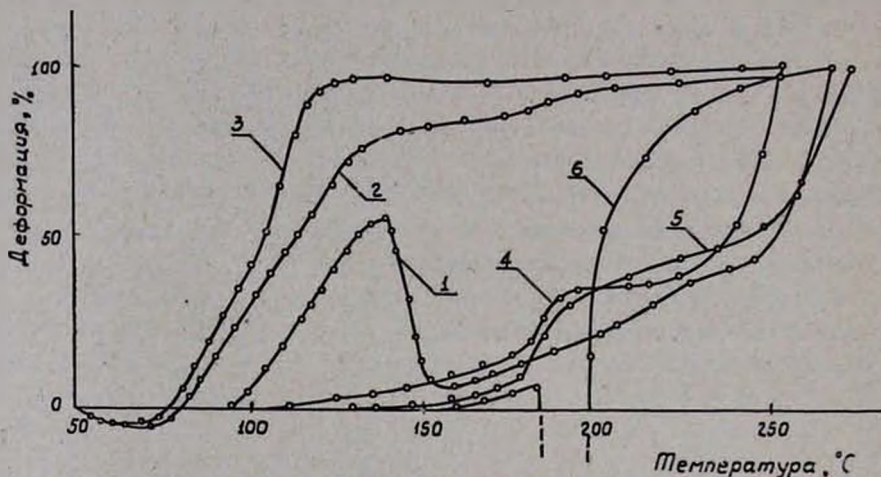


Рис. 3. Термомеханические кривые: 1 — ПДМВЭК; привитый сополимер ПДМВЭК—метакриловая кислота, с содержанием ПМАК (вес. %): 2 — 10;44; 3 — 25,6; 4 — 31,85; 5 — 54,05; 6 — ПМАК.

Исследование термомеханических кривых ПДМВЭК, ПМАК и привитых сополимеров привело к интересным результатам (рис. 3).

Температура стеклования (T_g) ПДМВЭК равна 95° ; при нагревании до $140\text{--}150^\circ$ этот полимер сшивается, вспучиваясь и переходя в высокоэластическое состояние, а в интервале $250\text{--}270^\circ$ разлагается. ПМАК размягчается, начиная с 140° , и после незначительной деформации сильно набухает в узкой области $185\text{--}200^\circ$, после чего постепенно разлагается до 270° .

Привитые сополимеры ведут себя своеобразно. При малых содержаниях ПМАК в сополимере (до 30%) T_g ниже, чем для ПДМВЭК, и интервал перехода в высокоэластичное состояние тоже смещается в область более низких температур. При содержании ПМАК 30% и выше T_g и высокоэластическая область смещаются в область более высоких температур и вспучивание полностью исчезает.

Кроме того, нагревание полимеров при 150° показало, что переход привитых сополимеров в высокоэластическое состояние не сопровождается полной утратой растворимости, как в случае ПДМВЭК, т. е. сшивание макромолекул неполное. Это, вероятно, связано с экранирующим действием поликислотных ветвей.

Экспериментальная часть

Исходный полимер был окислен в метанольных растворах объемом 50 см^3 при концентрации $5\text{--}6 \text{ г}/100 \text{ мл}$. Газообразный кислород проду-

вался со скоростью 3 л/час через стеклянный фильтр № 1, погруженный в раствор, в течение 15—20 часов при 10—12°. Содержание активного кислорода определялось йодометрическим способом. Привитая сополимеризация метакриловой кислоты проводилась в ампулах. Привитые сополимеры осаждались из метанольных растворов в 10-кратном объеме воды, отфильтровывались, промывались водой и высушивались до постоянного веса при 50° и остаточном давлении 60—80 мм.

Вязкость растворов определялась в вискозиметре Уббелюде с вискозным слоем.

Кривые турбидиметрического титрования снимались на нефелометре конструкции лаборатории авторов. Источником света являлась лампа накаливания мощностью 90 вт. Свет, падающий на термостатированную при 20° кювету с раствором полимера и рассеянный под 90°, детектировался сурмяно-цезиевым вакуумным фотоэлементом. Сигнал последнего измерялся гальванометром постоянного тока М-195/1 с постоянной по току $1,0 \cdot 10^{-8}$ а/дел.

Разбавленные метанольные растворы полимеров (концентрация 0,052 г/100 мл) оттитровывались водой из бюретки равными порциями при равномерном режиме подачи осадителя. ИК спектры снимались на двулучевом спектрофотометре UR-10 с пленок, нанесенных на флюоритовые кристаллы испарением растворов полимеров. Термомеханические кривые снимались на приборе Цетлина конструкции ИНЭОС АН СССР при давлении на штоке 0,66 кг/см².

ԱՌԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ ԳՏՆՎՈՂ ՀԻՐՈՔՍԻՒ ԵՎ ԿԱՐՐՕՔՍԻՒ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՊՈԼԻՄԵՐԵՎՈՒՆԻԷԹԵՆԻԿԱՐՐԵՆՈՒ—ՄԵՏԱԿՐԻԼԱԹԻՐՈՒ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ ՀԱՄԱՏՆՂ ՊՈԼԻՄԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Հ. ԴԱՆԻՆՅԱՆ, Վ. Գ. ԲԱՐԻՈՒԴԱՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ապացուցվել է, որ պոլիդիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլն (ՊԴՄՎԷԿ) ընդունակ է հեշտությամբ օքսիդանալու մոլեկուլային թթվածնով, ընդ որում ուսումնասիրված պայմաններում ջերմաստիճանն իջեցնելիս ակտիվ թթվածնի կոնցենտրացիան մեծանում է 10—12°С-ում, հասնելով առավելագույն արժեքների: Այդ պայմաններում պոլիմերի շղթաների վրա կուտակվում են գերօքսիդային խմբեր, որոնք ընդունակ են հարուցելու պոլիմերվող մոնոմերների պատվաստված պոլիմերացում ազատ-ռադիկալային մեխանիզմով: Օգտագործելով այդ հնարավորությունը, ստացել ենք ՊԴՄՎԷԿ—մետակրիլաթթու պատվաստված համատեղ պոլիմեր (ՊՀ): Բնորոշ է այն, որ պրոցեսը չի զուգակցվում ՊԴՄՎԷԿ-ի շղթաների քայքայմամբ և չի գոյանում ազատ, չպատվաստված պոլիմետակրիլաթթու (ՊՄԱԹ): ՊՀ-ի գոյացումը ապացուցվել է պոտորաչափական փորձան և ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպիայի միջոցով:

Ուսումնասիրված են նաև ՊՄԱԹ-ի տարրեր պարունակությամբ ՊՀ-ի նմուշների լուծույթների մածուցիկությունը և ջերմամեխանիկական կորերը։ Ապացուցվել է, որ ՊՀ-ի մեջ ՊՄԱԹ-ի 30%-ից ավելի պարունակության դեպքում ՊՀ-ի ջերմակայունությունը ՊԴՄՎԷԿ-ից մեծ է։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Metz, R. Mesrobian, J. Polym. Sci., 16, 346 (1955).
2. G. Natta, E. Beati, F. Severini, J. Polym. Sci., 34, 685 (1959).
3. J. Urwin, J. Polym. Sci., 27, 580 (1958).
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, ДАН СССР, 122, 609 (1958).
5. V. Stannet, A. E. Woodward, R. Mesrobian, J. Phys. Chem., 61, 360 (1957).
6. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН Арм ССР, ХН, 16, 347 (1963).
7. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, ИЛ, Москва 1959, стр. 127.