

УДК 547.458.82—133.35

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ТРИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ
ПРИВИВКИ ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА

*П. В. Козлов, Н. А. Ивенкова, А. А. Фролова,
Р. М. Лившиц, А. А. Мовсум-Заде, А. А. Конкин, З. А. Роговин*

Ранее некоторыми из нас была исследована пластификация нитратов целлюлозы в результате прививки на них полиметилакрилата (ПМА) и целлюлозы путем прививки на нее ПМА и полибутилакрилата [1, 2]. Было показано, что при прививке к набухшему исходному полимеру гибкоцепного высокомолекулярного соединения, совмещающегося с ним, процесс пластификации протекает на молекулярном уровне. В этом случае привитые сополимеры не имели существенных преимуществ перед механической смесью гомополимеров [1]. При пластификации целлюлозы путем привитой сополимеризации с несовмещающимися с ней ПМА и полибутилакрилатом в условиях, затрудняющих разрушение надмолекулярных структур исходного полимера, имеет место смешанный структурно-молекулярный механизм пластификации [2].

Представляло существенный интерес исследовать пластификацию жесткоцепного полимера путем привитой сополимеризации с ограниченно совмещающимися с ним гибкоцепным полимером.

В качестве объекта для исследования этого вопроса нами выбрана пластификация триацетата целлюлозы путем прививки полиметилакрилата (ПМА).

Синтез привитых сополимеров. Привитые сополимеры триацетатов целлюлозы с полиметилакрилатом получали ацетилированием предварительно синтезированных привитых сополимеров целлюлозы. В качестве исходного материала использовали гидроцеллюлозу (коэффициент полимеризации 200). Характеристика привитых сополимеров целлюлозы с ПМА описана ранее [2]. Ацетилирование привитых сополимеров целлюлозы проводили в гомогенной среде (катализатор HClO_4). Следует отметить, что ацетилирование привитых сополимеров протекает со значительно большей скоростью, чем исходного целлюлозного материала, что по-видимому, обусловлено более рыхлой упаковкой целлюлозных цепей, входящих в состав привитого сополимера. В результате этерификации привитых сополимеров целлюлозы получен стабильный гомогенный раствор привитого сополимера триацетата целлюлозы в ацетилирующей смеси.

Состав и характеристика привитых сополимеров триацетатов целлюлозы и полиметилакрилата приведены в таблице.

Как видно из приведенных в таблице данных, в принятых условиях синтеза получены привитые сополимеры различного состава с одинаковым коэффициентом полимеризации, но различным числом привитых цепей.

Термомеханические испытания. Пластифицирующий эффект, возникающий в результате прививки гибкоцепных полиакрилатов, исследовали термомеханическим методом. Свойства привитых сополимеров триацетатов целлюлозы сравнивали со свойствами механической смеси гомополимеров такого же состава. Результаты этих исследований приведены на рис. 1 и 2.

Составы привитых сополимеров триацетата целлюлозы и полиметилакрилата

Количество привитого ПМА, % от веса целлюлозы	Количество связанной CH_3COOH , % (в пересчете на ацетилцеллюлозу)	Состав сополимера, %		Число молекул триацетата целлюлозы, содержащих 1 привитую цепь ПМА
		триацетат целлюлозы	ПМА	
14,5	62,3	92,35	7,65	63
46	62,2	79,4	20,6	20
58,5	61,5	75,0	25,0	16
66,8	61,9	72,9	27,1	14
89,0	61,4	56,7	33,3	10
126,2	61,7	58,5	41,5	7

Приложение. Коэффициент полимеризации триацетата целлюлозы принимали равным коэффициенту полимеризации исходной целлюлозы. Молекулярный вес привитых цепей ПМА составлял 295 000.

По кривым, приведенным на рис. 1 и 2, были определены температуры стеклования. За температуру стеклования принимали точку изгиба термо-механических кривых. Зависимость температуры стеклования от состава исследованных продуктов приведена на рис. 3.

Обсуждение результатов

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, у привитых сополимеров гибкоцепного ПМА и жесткоцепного полимера (триацетат целлюлозы) наблюдаются температуры переходов из одного физического состояния в другое. При небольших количествах привитого компонента (содержание ПМА в сополимере до 33,3%) проявляется только одна температура перехода — из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Температура течения привитых сополимеров указанного состава не проявляется — высокоэластическое состояние сохраняется до начала разложения. Отсутствие течения объясняется жесткостью вторичных структурных образований триацетатов целлюлозы, препятствующей их необратимым перемещениям. При большом количестве привитого ПМА (41,5% в составе привитого сополимера) привитый сополимер не только реализует высокоэластическое состояние, но и переходит в вязко-текучее.

Переход сополимеров триацетатов целлюлозы с ПМА при большом содержании ПМА в вязко-текучее состояние объясняется тем, что в этом случае количество гибких цепей ПМА (приблизительно 1 привитая цепь на 7 макромолекул триацетата целлюлозы) достаточно для разрушения взаимодействия между вторичными структурными элементами триацетатов целлюлозы.

В исследованном интервале содержания привитого сополимера температура стеклования привитых сополимеров закономерно снижается с увеличением содержания ПМА в сополимере, что характерно для молекулярно-химического механизма пластификации. Экстраполируя к 100%-ному содержанию триацетатов целлюлозы, получаем T_c , близкую к T_c исходного триацетата целлюлозы, что подтверждает протекание пластификации на молекулярном уровне.

Равномерному распределению привитых цепей способствует проведение ацетилирования в гомогенной среде.

В случае пластификации триацетата целлюлозы путем механического смешения с ПМА, T_c в исследованном интервале содержания пластифицирующего полимера также снижается пропорционально количеству введенного ПМА. Однако при физической пластификации, экстраполируя к 100%-ному содержанию полиметилакрилата, получаем явно заниженную T_c . Такой характер изменения T_c , по-видимому, обусловлен тем, что в исследуемой системе имеет место как структурно-физическая пластифика-

ция, характеризуемая резким снижением температуры стеклования при введении небольших количеств пластификатора, так и молекулярно-физическая пластификация, при которой температура стеклования линейно понижается с увеличением содержания пластификатора.

Проявление такого механизма пластификации в случае механических смесей триацетатов целлюлозы и полиметилакрилата объясняется ограниченной совместимостью компонентов смеси. На последнее обстоятельство указывает получение мутных пленок из смесей указанных полимеров при достаточно высоком содержании ПМА (свыше 5 вес. %).

Подобный смешанный молекулярно-структурный механизм пластификации наблюдался при пластификации ацетатов целлюлозы ограниченно совмещающимся с ними тримонохлорэтилфосфатом [3, 4].

Протекание процесса пластификации в случае привитых сополимеров на молекулярном уровне, подобно тому, как это имело место при пластификации нитратов целлюлозы путем прививки неограниченно совмещающегося с ними ПМА [1], обусловлено совместимостью компонентов системы в этом случае.

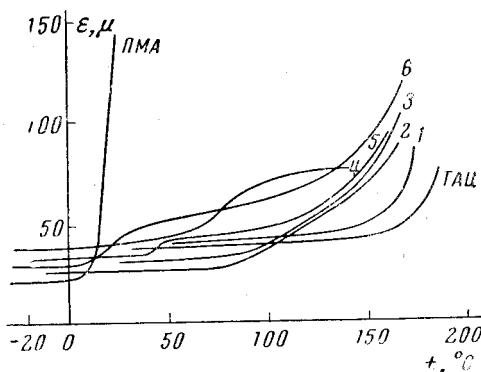


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для привитых сополимеров триацетата целлюлозы и полиметилакрилата.

Номера на кривых соответствуют составам, приведенным в таблице

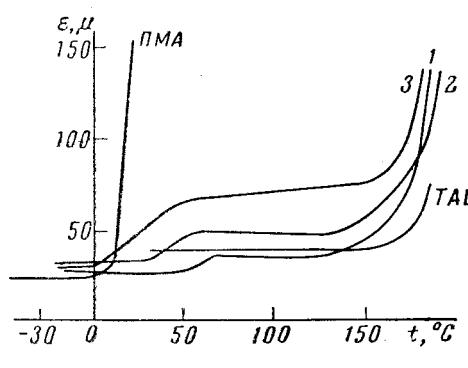


Рис. 2. Зависимость деформации от температуры для механических смесей триацетата целлюлозы и ПМА:

1 — 1,65; 2 — 20,6; 3 — 33,3 вес.% ПМА

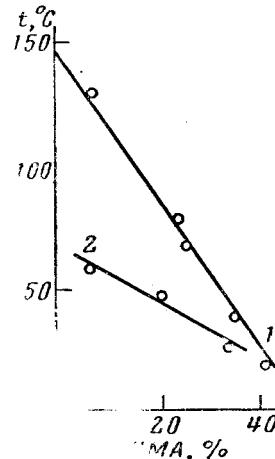


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования от состава:

1 — привитые сополимеры,
2 — механические смеси

Действительно, при прививке ПМА к триацетатам целлюлозы получаем систему, состоящую из привитого сополимера и не вошедшего в привитую сополимеризацию триацетата целлюлозы, совместимость компонентов которой подтверждается получением однородных растворов, близких по стабильности к растворам чистого триацетата целлюлозы.

Таким образом, в отличие от механических смесей, в случае привитых сополимеров, состоящих из ограниченно совмещающихся компонентов,

возможно получение однородных систем с образованием надмолекулярных структур, в формировании которых участвуют как цепи триацетата целлюлозы, так и цепи привитого сополимера. Это обстоятельство является важным преимуществом модификации свойств полимеров путем привитой сополимеризации.

Методическая часть

Гидроцеллюлозу получали гидролизом хлопковой целлюлозы 15%-ной H_2SO_4 . Коэффициент полимеризации определяли по ГОСТ'ю № 9105—59.

Привитый сополимер триацетата целлюлозы с ПМА получали ацетилированием предварительно синтезированных привитых сополимеров целлюлозы. Ацетилирование проводили в гомогенной среде (модуль 16) с применением в качестве катализатора $HClO_4$ (1% от веса целлюлозы). После окончания ацетилирования (получение гомогенного раствора) продукты высаживали в ледяную воду, оставляли на ночь, отмывали от уксусной кислоты и сушили. О степени этерификации и составе полученных продуктов судили по числам омыления. В условиях определения чисел омыления протекало полное омыление как ацетильных групп в макромолекуле целлюлозы, так и сложноэфирных связей в привитом ПМА. При заранее известном количестве привитого ПМА по полученным значениям чисел омыления рассчитывали степень ацетилирования.

Методика определения чисел омыления. 0,5 г тщательно измельченного привитого сополимера смачивали 5 мл этанола и заливали 20 мл 0,5 н. раствора $NaOH$. После 8 час. термостатирования при 60° избыток $NaOH$ оттитровывали 0,1 н. HCl .

Механические смеси триацетатов целлюлозы и полиметилакрилата готовили смешением растворов триацетата целлюлозы (концентрация 0,05 г/мл) и ПМА (концентрация 0,01 г/мл) в общем растворителе — метиленхлориде с последующим высаждиванием в метапол.

Методика термомеханических испытаний сополимеров и механических смесей. Термомеханические испытания сополимеров и смесей проводили на динамометрических весах Каргина при постоянной нагрузке 300 Г/мм^2 и скорости нагрева $2^\circ/\text{мин}$. Время действия нагрузки 15 сек. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Таблетки из триацетатов целлюлозы, привитых сополимеров и механических смесей гомополимеров (ПМА и триацетата целлюлозы) прессовали при давлении 50 кГ/см^2 и температуре 160° . Методика получения таблеток из ПМА описана ранее [1].

Выводы

1. Ацетилированием предварительно синтезированных привитых сополимеров целлюлозы с ПМА получены привитые сополимеры триацетатов целлюлозы с полиметилакрилатом.

2. Исследованы термомеханические свойства привитых сополимеров и механических смесей триацетатов целлюлозы с ограниченно совмещающимся с ними полиметилакрилатом. Показано, что при пластификации путем привитой сополимеризации процесс протекает на молекулярном уровне, в то время как в случае механических смесей имеет место структурно-молекулярный механизм пластификации.

Московский текстильный институт
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
6 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Асимова, В. Н. Егорова, П. В. Козлов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин. Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 100.
2. Р. М. Лившиц, А. И. Фролова, П. В. Козлов, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1922, 1964.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
4. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов. Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 167.

PLASTICIZATION OF CELLULOSE TRIACETATE BY GRAFTING ON POLYMETHYLACRYLATE

P. V. Kozlov, N. A. Ivenkova, A. A. Frolova, R. M. Livshits,
A. A. Movsum-Zade, A. A. Konkin, Z. A. Rogovin

Summary

The chemical plasticization of cellulose triacetate by the grafting on of polymethylacrylate has been investigated. It has been shown that this process occurs on a molecular level, whereas in the case of mechanical mixtures a molecular structuring mechanism of plasticization obtains.