

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1964

УДК 678.01 : 53+661.728.82+678.744

## ХИМИЧЕСКАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ТРИАЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПУТЕМ ПРИВИВКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА\*

*А. А. Мовсум-Заде, Е. С. Горяннова, Р. М. Лившиц,  
З. А. Роговин, А. А. Конкин*

Одним из мало исследованных, но перспективных методов применения привитой сополимеризации является химическая пластификация жесткоцепных полимеров.

Известны работы по пластификации целлюлозы, нитратов и ацетатов целлюлозы путем прививки гибкоцепных полиакрилатов [1]. При применении привитой сополимеризации для пластификации жесткоцепных полимеров, так же как и при использовании для этих целей низкомолекулярных пластификаторов [2, 3], процесс пластификации в зависимости от условий проведения синтеза и химического состава прививаемого полимера может протекать как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях.

Изменение физико-механических свойств, в том числе пластификационный эффект, обусловливаемый привитым полимером, зависит от коэффициента полимеризации и числа привитых цепей. В литературе этот вопрос не освещен. Выяснение указанных закономерностей представляет теоретический и практический интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния коэффициента полимеризации и числа привитых цепей на термомеханические свойства привитых сополимеров триацетата целлюлозы и полиметилметакрилата (ПММА).

### Экспериментальная часть

Синтез привитых сополимеров проводили на окислительно-восстановительной системе, в которой целлюлоза играла роль восстановителя, а окислителем служили соли четырехвалентного церия [4].

Применение этого метода синтеза привитых сополимеров позволяет регулировать число и коэффициент полимеризации привитых цепей путем изменения концентрации окислителя [5].

В качестве исходного целлюлозного материала использовали хлопковый пух (коэффициент полимеризации 1300). Для определения коэффициента полимеризации привитых цепей проводили гидролиз целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера, 72 %-ным раствором  $H_2SO_4$ . Как показали параллельно поставленные опыты, в этих условиях деструкция ПММА не имеет места. При этом удается выделить чистый ПММА, молекулярный вес которого определяли вискозиметрическим методом. Количество привитых цепей ПММА рассчитывали по их молекулярному весу и составу сополимера.

Количество прививаемого ПММА регулировали изменением времени привитой сополимеризации.

\* CLIV сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Данные о влиянии времени на количество привитого ПММА, молекулярный вес и число привитых цепей приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, в выбранных нами условиях удается синтезировать привитые сополимеры с максимальным содержанием привитого ПММА в сополимере до 34,0 %. Получить привитые сополимеры с большим количеством ПММА не удается даже при повторной прививке к предварительно синтезированному привитому сополимеру.

Таблица 1

**Влияние времени на количество прививаемого ПММА, молекулярный вес и число привитых цепей**

( $[HNO_3] = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[Ce^{4+}] = 5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[MMA] = 0,187$  моль/л; модуль 1 : 50)

Опыт, №	Время реакции, мин.	Количество привитого ПММА в % от веса целлюлозы	Состав сополимера, %		[η] ПММА	Молекулярный вес привитых цепей	Число привитых цепей ПММА на 1 макромолекулу целлюлозы
			целлюлоза	ПММА			
1	30	6,9	93,55	6,45	1,23	910000	0,01610
2	45	14,7	87,19	12,81	1,23	890000	0,03440
3	90	37,9	72,45	27,55	1,25	910500	0,0870
4	120	47,2	67,93	32,07	1,20	860000	0,1160
5	180	50,2	66,58	33,42	1,24	910200	9,1170

Этот факт, по-видимому, обусловлен значительной гидрофобностью образующегося привитого сополимера, препятствующей диффузии окислителя к гидроксильным группам макромолекулы целлюлозы [2].

Характерно, что с увеличением продолжительности реакции молекулярный вес прививаемого ПММА остается постоянным. Увеличение количества прививаемого компонента в этом случае обусловлено увеличением концентрации возникающих активных центров и соответственно числа образующихся привитых цепей.

Таблица 2

**Влияние концентрации окислителя на количество привитого ПММА, молекулярный вес и число привитых цепей**

( $[HNO_3] = 2,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[MMA] = 0,187$  моль/л, 10°, модуль 1:50 время — 3 часа)

Опыт, №	$Ce^{4+}$ , моль/л	Количество привитого ПММА в % от веса целлюлозы	Состав сополимера, %		[η] ПММА	Молекулярный вес привитого ПММА	Число привитых цепей ПММА на 1 макромолекулу целлюлозы
			целлюлоза	ПММА			
6	$5 \cdot 10^{-3}$	14,9	87,04	12,96	0,34	155000	0,1990
7	$10 \cdot 10^{-3}$	14,8	87,11	12,89	0,25	89100	0,3480
8	$15 \cdot 10^{-3}$	14,9	87,04	12,95	0,235	67500	0,4630
9	$20 \cdot 10^{-3}$	14,8	87,11	12,89	0,19	57200	0,5430
10	$25 \cdot 10^{-3}$	14,9	87,11	12,89	0,12	31300	0,9950

Синтез привитых сополимеров с одинаковым содержанием привитого ПММА, но с различным коэффициентом полимеризации и числом привитых цепей осуществляется путем изменения концентрации окислителя в системе. Полученные данные приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, значительное изменение концентрации окислителя не оказывает влияние на состав получаемого сополимера. Между тем с увеличением концентрации соли церия наблюдается увеличение числа привитых цепей и снижение молекулярного веса ПММА. Этот факт обусловлен тем, что ионы церия играют двойную роль: они вызывают как образование активных центров, так и обрыв растущей цепи. По мере повышения концентрации церия обрыв растущей цепи протекает более интенсивно.

Привитые сополимеры ацетатов целлюлозы получали ацетилированием предварительно спиртезированных привитых сополимеров целлюлозы, состав которых приведен в табл. 1 и 2.

Ацетилирование привитых сополимеров проводили в гомогенной среде, с применением в качестве катализатора  $\text{HClO}_4$ . Процесс ацетилирования привитых сополимеров заканчивался в выбранных условиях за 3—5 час., в то время как ацетилирование исходной целлюлозы продолжалось 6—8 час. Время ацетилирования уменьшается с увеличением количества привитого ПММА. Большая скорость ацетилирования привитого сополимера вероятно обусловлена менее упорядоченной структурой целлюлозы в привитом сополимере и связанной с этим большей скоростью диффузии ацетилирующего агента. Продукты ацетилирования растворяются в веществах, являющихся общими растворителями для ацетилцеллюлозы и

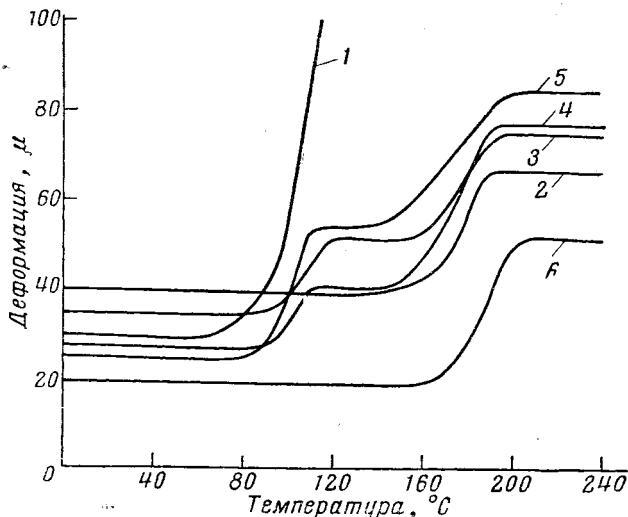


Рис. 1. Зависимость деформации от температуры для привитых сополимеров, отличающихся по количеству привитого компонента:

1 — ПММА; 2—5 — привитые сополимеры состава: 2 — ПММА — 3,72%; 3 — ПММА — 17,5%; 4 — ПММА — 21,1%; 5 — ПММА — 23%; 6 — триацетат целлюлозы

ПММА, в частности метиленхлориде и хлороформе. Ацетон, который относится к хорошим растворителям ПММА, не растворяет привитого сополимера ацетилцеллюлозы.

Таблица 3  
Составы привитых сополимеров триацетата целлюлозы и ПММА

Опыт, №	Количество привитого ПММА от веса целлюлозы, %	Состав сополимера, %		Опыт, №	Количество привитого ПММА от веса целлюлозы, %	Состав сополимера,	
		триацетат целлюлозы	ПММА			триацетат целлюлозы	ПММА
1	6,9	96,28	3,72	6	14,9	92,32	7,68
2	14,7	94,4	7,6	7	14,8	92,35	7,65
3	37,9	82,5	17,5	8	14,9	92,32	7,68
4	47,2	78,9	21,1	9	14,8	92,35	7,65
5	50,2	77,9	23,0	10	14,8	92,35	7,65

Данные о составе привитых сополимеров триацетата целлюлозы и ПММА приведены в табл. 3.

Пластифицирующий эффект, обусловленный наличием привитого ПММА к триацетату целлюлозы, исследовался термомеханическим методом. Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах Каргина.

На рис. 1 приведены термомеханические кривые препаратов привитых сополимеров ацетилцеллюлозы (опыт 1—5 табл. 1 и 3), имеющих одинаковую длину цепи ПММА при различном количестве привитого компонента. Термомеханические кривые препаратов привитых сополимеров ацетилцеллюлозы (опыт 6—10 табл. 2—3) с различным количеством и длиной цепи при одинаковом содержании ПММА в сополимере представлены на рис. 3.

Из рис. 1 видно, что при достаточно высоких содержаниях ПММА в сополимере (17,5—23,0%) термомеханические кривые характеризуются наличием двух температур стеклования ( $T_c$ ). Одна из них определяется  $T_c$  ПММА, течению которого препятствует наличие химической связи с жесткоцепными макромолекулами триацетата целлюлозы, а вторая обусловлена появлением подвижности звеньев триацетата целлюлозы.

Проявление свойства каждого из гомополимеров, по-видимому, обусловлено значительным количеством и высоким молекулярным весом привитого ПММА, что приводит к несовместимости полимеров, входящих в состав привитого сополимера, что подтверждается также непрозрачностью пленок из привитого сополимера. При сравнительно низком содержании ПММА в сополимере (до 3,7%) термомеханическая кривая характеризуется наличием только одной температуры стеклования, характерной для триацетата целлюлозы.

Пластифицирующий эффект, обусловленный прививкой ПММА, проявляется в снижении температуры стеклования ацетилцеллюлозы и увеличении величины высокоэластической деформации.

Величина высокоэластической деформации привитого сополимера ацетилцеллюлозы возрастает пропорционально количеству привитого ПММА.

Из термомеханических кривых, приведенных на рис. 1, были определены  $T_c$  привитых сополимеров ацетилцеллюлозы. За  $T_c$  принимали точку пересечения касательной в месте перегиба кривой. Температура стеклования привитых сополимеров снижается пропорционально количеству введенного ПММА (см. рис. 2), что характерно для молекулярно-химического механизма пластификации [1].

Как видно из данных, приведенных на рис. 2, на термомеханических кривых проявляется только одна  $T_c$ , обусловленная появлением подвижности макромолекул триацетата целлюлозы, пластифицированной привитым ПММА. Наличие одной  $T_c$  в этом случае объясняется сравнительно небольшим содержанием привитого ПММА и невысоким молекулярным весом привитых цепей.

Температура стеклования привитых сополимеров при одинаковом содержании привитого ПММА уменьшается с уменьшением молекулярного веса привитых цепей и соответственно увеличением их количества.

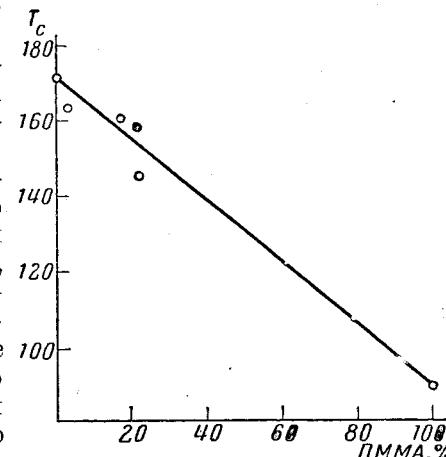
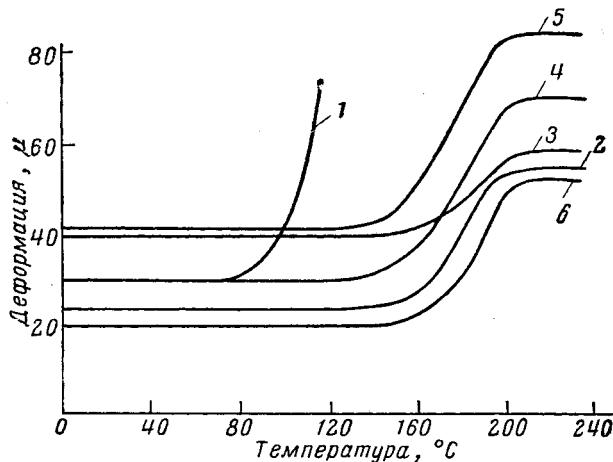


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от состава сополимера триацетат целлюлозы — ПММА

Сопоставляя данные, приведенные на рис. 1 и рис. 3, можно сделать вывод, что снижение  $T_c$  происходит практически в одинаковой степени при содержании 21% ПММА с мол. весом 860 000 или при прививке 8% ПММА с молекулярным весом 57 200.

По-видимому, эффект пластификации определяется главным образом, не количеством привитого ПММА, а числом привитых цепей. Эти предварительные выводы нуждаются в детальной проверке на других полимерных системах.



Методика термомеханических испытаний. Термомеханические испытания полимеров проводили на динамометрических весах Каргина. Образцы сополимеров готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм.

Таблетки прессовали при 190—210° при давлении 100 кГ/см<sup>2</sup>, испытание таблеток проводили при нагрузке 2,8 кГ/мм<sup>2</sup>, время действия нагрузки 10 сек; скорость нагрева 1 град/мин.

### Выводы

1. Синтезированы привитые сополимеры ацетилцеллюлозы и полиметилметакрилата (ПММА) с различным числом и величиной прививаемых цепей ПММА.

2. Показано, что температура стеклования привитых сополимеров уменьшается пропорционально количеству привитого компонента, а при одинаковом содержании привитого ПММА уменьшается со снижением молекулярного веса и увеличением количества привитых цепей.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию

18 IX 1963

### 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. 400.
2. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
3. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
4. G. Mino, S. Kaiserman, J. Polymer Sci., 31, 122, 242 (1958).
5. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб.: Химия целлюлозы и ее производных, Изд. АН СССР, 1963, стр. 42.

### CHEMICAL PLASTICIZATION OF CELLULOSE BY GRAFTING ONTO POLYMETHYLMETHACRYLATE

*A. A. Movsum-Zade, E. S. Goryainova, R. M. Livshits,  
Z. A. Rogovin, A. A. Konkin*

#### Summary

The plasticization of cellulose triacetates by grafting onto polymethylmethacrylate has been investigated. It has been shown that the glass temperature of the graft copolymers is diminished in proportion to the amount of the grafted on component and, for equal graft PMMA contents, decreases with decrease in molecular weight and with increase in the number of grafted chains.