

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1964

том VI

№ 9

1964

УДК 66.095.26 + 661.728 + 678.01 : 54

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ
ПЯТИВАЛЕНТНОГО ВАНАДИЯ

III. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ИНИЦИРОВАНИЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ЧИСЛО ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ *

P. M. Лившиц, Л. М. Левитес, З. А. Роговин

Одним из наиболее перспективных в практическом отношении методов синтеза привитых сополимеров является синтез привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых полимер играет роль восстановителя. Нами предложено в качестве окислителя в окислительно-восстановительных системах указанного типа применять соединения пятивалентного ванадия (V^{5+}) [1]. Результаты исследования условий осуществления этой реакции и механизма иницирования привитой полимеризации по этому методу сообщены ранее [2, 3].

Свойства привитых сополимеров определяются не только природой прививаемого полимера, но и характером распределения привитых цепей [4]. Поэтому для синтеза привитых сополимеров заранее заданного строения необходимо выяснить влияние условий прививки на коэффициент полимеризации и число привитых цепей. Целью настоящей работы является определение коэффициента полимеризации (КП) привитого к целлюлозе полиметилакрилата (ПМА) и исследование влияния условий иницирования соединениями V^{5+} привитой сополимеризации модифицированной целлюлозы на коэффициент полимеризации и число привитых ПМА цепей.

Экспериментальная часть

В качестве исходного полимера применяли эфир целлюлозы с 4- β -оксиэтилсульфонил-2-аминоанизолом, полученный алкилированием целлюлозы (в виде ткани) [5]. Окислителем служил раствор HVO_3 в H_2SO_4 . Синтез привитых сополимеров модифицированной целлюлозы с ПМА проводили по описанной методике [2]. Образование гомополимера во всех случаях не имело места. Для определения КП привитого ПМА проводили гидролиз целлюлозы в привитом сополимере 72%-ной H_2SO_4 . В принятых условиях (16 час. при 20°) наряду с полным гидролизом целлюлозы протекало и частичное омыление привитого ПМА (выделенный в результате гидролиза продукт содержал 28—29% OCN_3 -групп при теоретическом содержании OCN_3 -групп в ПМА 36,1%). Полученный сополимер метилакрилата (МА) и акриловой кислоты не растворялся в обычных для ПМА растворителях. Для получения растворимых продуктов выделенный сополимер дополнительно этерифицировали метанолом в среде ацетона (катализатор H_2SO_4). В принятых условиях этерификации (32 часа при кипении) удалось получить полностью растворимый в ацетоне продукт с содержанием OCN_3 -групп 32,7% (молярное соотношение МА и акриловой кислоты 11,5 : 1). Вискозиметрическое определение молекулярного веса сополимера, полученного после указанных

* 155-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

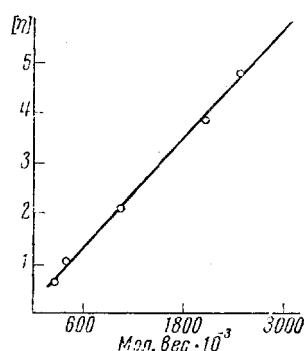
выше обработок, не могло быть проведено, так как не известны константы K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$.

Поэтому для вискозиметрического определения КП привитых цепей предварительно находили зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ацетоновых растворов ПМА, обработанного в условиях опыта, от молекулярного веса исходного полимера (молекулярный вес исходного ПМА определяли вискозиметрически в хлороформе при 30° , расчет вели по формуле: $[\eta] = 3,224 \cdot 10^{-4} M^{0.6780}$ [6]). Для построения указанной зависимости необходимо было располагать образцами ПМА различного молекулярного веса. Полимеры МА различного молекулярного веса получали полимеризацией мономера на окислительно-восстановительной системе метанол — Ce^{4+} . Молекулярный вес ПМА регулировали изменением концентрации окислителя.

Зависимость $[\eta]$ ацетоновых растворов ПМА, обработанного в условиях опыта (обработка 72%-ной H_2SO_4 и последующая этерификация), от молекулярного веса исходного полимера приведена на рисунке. Пользуясь приведенной на рисунке зависимостью, можно определить молекулярный вес привитых цепей по найденным значениям $[\eta]$ в ацетоне продуктов гидролиза и последующей этерификации. При синтезе привитых сополимеров по рассматриваемому методу основными факторами, определяющими состав привитых сополимеров, КП и число привитых цепей, являются: продолжительность реакции, концентрация окислителя, концентрация мономера, температура и концентрация H_2SO_4 [2].

Данные о влиянии продолжительности реакции на количество привитого ПМА, число и молекулярный вес привитых цепей приведены в табл. 1.

Как видно из приведенных в табл. 1 данных, молекулярный вес привитого ПМА не зависит от продолжительности реакции; увеличение продолжительности процесса обуславливает увеличение числа привитых цепей и тем самым общего количества привитого полимера. Отсутствие



Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ обработанного в условиях опыта полиметилакрилата от молекулярного веса исходного полимера

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

(Условия реакции: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ моль/л}$, $[\text{HVO}_4] = 38,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $[\text{MA}] = 0,44 \text{ моль/л}$, 60° , модуль = 100)

Время, мин.	Количество привитого ПМА, % от веса целлюлозы	$[\eta]$, ПМА, dl/g	Мол. вес привитого ПМА, $\cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев
30	20,1	1,79	870	0,04
60	50,5	1,93	920	0,097
90	80,5	1,80	880	0,165

зависимости молекулярного веса привитой цепи от времени наблюдалось также при синтезе привитых сополимеров целлюлозы с полиметилметакрилатом при использовании в качестве окислителя солей Ce^{4+} [7]. Данные о влиянии концентрации окислителя на количество прививаемого ПМА, молекулярный вес и число привитых цепей приведены в табл. 2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, количество прививаемого ПМА не зависит от концентрации окислителя; увеличение концентрации окислителя приводит к увеличению числа привитых цепей и соответственно к уменьшению молекулярного веса привитого ПМА. Этот факт объясняется тем, что при увеличении концентрации окислителя

одновременно и пропорционально возрастает как скорость инициирования, так и скорость реакции обрыва, т. е. обрыв цепи протекает в результате взаимодействия растущего макрорадикала с катионом окислителя (VO_2^+), так же как это имеет место при использовании в качестве окислителя солей Ce^{4+} [8]. Результаты исследования влияния концентрации мономера на состав привитого сополимера, молекулярный вес, и число привитых цепей приведены в табл. 3.

Таблица 2

Влияние концентрации HVO_3 на количество прививаемого ПМА, коэффициент полимеризации и число привитых цепей

(Условия реакции: $[\text{MA}] = 0,44 \text{ моль/л}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ моль/л}$, модуль = 100, 60°)

$[\text{HVO}_3] \cdot 10^3$, моль/л	Время, мин.	Количество привитого ПМА, % от веса целлюлозы	$[\eta]$ ПМА, дл/г	Мол. вес привитого ПМА $\cdot 10^{-3}$	КП. $[\text{HVO}_3]$	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев
76,36	60	49,3	1,13	430	381,9	0,198
38,18	60	50,5	1,93	920	403,2	0,097
20,37	60	49,4	2,70	1380	327,0	0,064
10,18	60	56,2	5,65	3000	348,0	0,032
76,36	30	22,1	0,91	380	322,8	0,100
38,18	30	20,1	1,79	870	381,8	0,042
20,37	30	23,0	3,19	1640	383,0	0,026
10,18	30	22,8	5,35	2840	333,0	0,017

Таблица 3

Влияние концентрации мономера на количество прививаемого полиметилакрилата, молекулярный вес и число привитых цепей

(Условия реакции: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,5 \text{ моль/л}$, 60°, $[\text{HVO}_3] = 10,18 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, время 60 мин., модуль = 100)

$[\text{MA}]$, моль/л	Количество привитого ПМА, % от веса исходного полимера	$[\eta]$ ПМА, дл/г	Мол. вес ПМА $\cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев
0,260	32,8	3,75	2040	0,035
0,332	50,5	4,81	2530	0,036
0,440	56,2	5,65	3000	0,032

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением концентрации мономера молекулярный вес привитых цепей возрастает, а их количество в пределах ошибки опыта не изменяется. Увеличение молекулярного веса обусловлено повышением скорости реакции роста, а отсутствие существенного изменения количества привитых цепей связано с тем, что при изменении концентрации мономера скорость инициирования и скорость обрыва, определяемые при прочих равных условиях концентрацией окислителя, не изменяются.

Данные о влиянии концентрации H_2SO_4 на количество привитого ПМА, молекулярный вес и число привитых цепей приведены в табл. 4.

Как видно из этих данных с увеличением концентрации H_2SO_4 в системе уменьшается молекулярный вес и увеличивается количество привитых цепей ПМА. Этот факт объясняется тем, что с уменьшением pH увеличивается окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ [9], а следовательно, возрастают как скорость инициирования, что приводит к увеличению числа привитых цепей, так и скорость обрыва, что обусловливает уменьшение молекулярного веса привитых цепей. Увеличение количества привитого ПМА с увеличением концентрации H_2SO_4

объясняется большей зависимостью скорости инициирования от величины окислительно-восстановительного потенциала пары V^{5+} / V^{4+} , чем скорость реакции обрыва. Результаты исследования влияния температуры на количество прививаемого ПМА, молекулярный вес и число привитых цепей приведены в табл. 5.

С повышением температуры увеличивается количество прививаемого ПМА, уменьшается молекулярный вес и увеличивается количество при-

Т а б л и ц а 4

Влияние концентрации H_2SO_4 на количество прививаемого полиметилакрилата, молекулярный вес и число привитых цепей

(Условия реакции: $[HVO_3] = 38,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[MA] = 0,44$ моль/л, модуль = 100, 60° , время 90 мин.)

$[H_2SO_4]$, моль/л	Количество привитого ПМА, % от веса исход- ного полимера	$[t]_{\text{ПМА}}$, дл/г	Мол. вес ПМА $\cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев
1,2	74,4	2,04	1040	0,13
1,5	80,5	1,8	880	0,165
2,0	87,5	1,18	540	0,288

Т а б л и ц а 5

Влияние температуры на количество прививаемого ПМА, молекулярный вес и число привитых цепей

(Условия реакции: $[H_2SO_4] = 1,5$ моль/л, $[MA] = 0,44$ моль/л, $[HVO_3] = 38,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л, модуль = 100, время 60 мин.)

Темпера- тура, $^\circ$ С	Количество привитого ПМА, % от веса целлюлозы	$[t]_{\text{ПМА}}$, дл/г	Мол. вес привитого ПМА $\cdot 10^{-3}$	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев
50	44	2,12	1060	0,074
60	50,5	1,93	920	0,097
70	57,9	1,2	550	0,190

витых цепей. Этот факт объясняется тем, что при повышении температуры возрастает как скорость инициирования, что обуславливает увеличение количества привитых цепей, так и скорость обрыва, чем объясняется понижение молекулярного веса привитых цепей.

Так как энергия активации реакции инициирования больше, чем реакции обрыва, то скорость реакции инициирования возрастает в большей степени, что приводит к увеличению количества привитого ПМА. Характерной особенностью полученных привитых сополимеров является высокий молекулярный вес привитых цепей, что, так же как и при синтезе привитых сополимеров по другим методам [4, 7, 10], обусловлено затруднениями реакции обрыва в высоковязкой среде.

Выводы

1. Исследовано влияние условий инициирования соединениями V^{5+} привитой сополимеризации модифицированной целлюлозы с метилакрилатом на количество прививаемого полимера, молекулярный вес и число привитых цепей.

2. Разработана методика определения молекулярного веса привитого полиметилакрилата.

3. Показано, что молекулярный вес привитых цепей увеличивается с понижением температуры и концентрации мономера, уменьшается с увеличением концентрации окислителя и понижением pH и не зависит от продолжительности реакции.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
22 X 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **4**, 784, 1962.
2. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 60.
3. Р. М. Лившиц, Р. Марупов, Р. Г. Жбанков, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 65.
4. А. А. Мовсум-Заде, Л. О. Горяинова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., **6**, 1340, 1964.
5. З. А. Роговин, Сунь Тун, А. Д. Вирник, Н. М. Хвостенко. Высокомолек. соед., **5**, 571, 1963.
6. S. N. Srinivasan, M. Santappa, Makromolek. Chem., **27**, 61, 1958.
7. Идо Фумио, J. Chem. Soc. Japan, **64**, 1489, 1961.
8. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
9. В. С. Сырокомский, Ю. В. Клименко, Ванадометрия, Металлургиздат, 1960, стр. 6.
10. В. Стапнет, С. Д. Велонс, Х. Ясуда, Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 1876.

SYNTHESIS OF MODIFIED CELLULOSE GRAFT COPOLYMERS WITH THE AID OF PENTAVALENT VANADIUM.

III. EFFECT OF THE INITIATING CONDITIONS ON THE DEGREE OF POLYMERIZATION AND THE NUMBER OF GRAFTED ON CHAIN

R. M. Livshits, L. M. Levites, Z. A. Rogovin

S u m m a r y

The effect of the conditions of initiation by V^{5+} compounds of the graft copolymerization of modified cellulose with methyl acrylate on the amount of grafted on polymethylmethacrylate, molecular weight and number of grafted chains has been investigated. It has been shown that the molecular weight of graft polymethylacrylate increases with decrease in temperature and monomer concentration and decreases with increase in oxidant concentration and with decrease in pH, whereas it is independent of the duration of the reaction.