

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 8

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ*Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев*

Исследования основных закономерностей в изменении физико-химических свойств полимеров в результате акта прививки, проведенные в последнее время, ставят задачу подробного изучения структуры полученных привитых сополимеров. Для характеристики структуры полимеров немалую роль играет определение плотности. Однако до сих пор плотность привитых сополимеров, полученных радиационными путями, оставалась почти неизученной.

Таблица 1

Удельный вес привитых сополимеров

Образец, №	Доза облучения, Mrad	Содержание ПАН, мол. %	$d, \text{г}/\text{см}^3$	$V_{уд}, \text{см}^3/\text{г}$	
				фактически	вычислено
Привитые сополимеры ПС-ПАН					
ПС	0,0	0,0	1,0399	0,962	0,962
1	2,0	40,3	1,0827	0,915	0,926
2	3,0	41,6	1,0797	0,910	0,924
3	4,0	42,0	1,1014	0,908	0,923
4	5,0	43,8	1,1170	0,896	0,922
5	10,0	45,4	1,0905	0,917	0,920
3	4,0	42,0	1,1014	0,908	0,923
3	5,0	42,0	1,0862	0,918	0,923
3	6,0	42,0	1,0794	0,925	0,923
3	7,0	42,0	1,0732	0,935	0,923
3	8,0	42,0	1,0608	0,943	0,923
Привитые сополимеры ПерХВ-ПАН					
Пер ХВ	0,0	0,0	0,8158	1,226	1,226
1	5,0	30,2	0,9523	1,050	1,118
2	5,0	61,6	1,1186	0,894	1,000
3	5,0	65,0	1,1454	0,873	0,989
4	5,0	72,6	1,1885	0,841	0,960
ПАН	0,0	100,0	1,1531	0,867	0,867
5	2,0	67,7	1,1255	0,886	0,981
6	4,0	66,6	1,2700	0,789	0,982
7	5,0	63,0	1,3397	0,746	0,990
8	9,0	79,4	1,3552	0,735	0,940
9	10,0	68,4	1,2891	0,775	0,980
8	1,0	79,4	1,3410	0,746	0,940
8	2,0	79,4	1,3050	0,764	0,940
8	3,0	79,4	1,2790	0,781	0,940

В данной работе мы излагаем результаты определения плотности некоторых привитых сополимеров. Объектами исследования служили привитые сополимеры, полученные радиационной прививкой полиакрилонитрила (ПАН) к полистиролу (ПС), поливинилхлориду (ПВХ), перхлорвинилу (ПерХВ) и поливиниловому спирту (ПВС).

Методика получения и некоторые физико-химические свойства этих привитых сополимеров были сообщены нами ранее [1—3].

Удельный вес привитых сополимеров определяли методом гидростатического взвешивания образцов в химически чистом изобутиловом спирте

Таблица 2
Удельный вес привитых сополимеров

Образец, №	Доза облучения, Mrad	Содержание ПАН, мол. %	$d, \text{г}/\text{см}^3$	$V_{уд}, \text{см}^3/\text{г}$	
				фактически	вычислено
Привитые сополимеры ПВХ-ПАН					
ПВХ	0,0	0,0	1,3174	0,751	0,751
1	1,0	36,0	1,1921	0,839	0,795
2	1,0	45,4	1,1975	0,843	0,801
3	1,0	51,6	1,1931	0,839	0,817
4	1,0	57,0	1,1722	0,851	0,822
5	1,0	63,8	1,1882	0,843	0,828
6	2,0	62,6	1,1725	0,850	0,826
7	3,0	64,6	1,2020	0,831	0,828
8	4,0	53,0	1,2029	0,831	0,814
7	2,0	62,6	1,1477	0,870	0,826
7	3,0	62,7	1,1933	0,836	0,826
7	4,0	62,6	1,2022	0,831	0,826
7	5,0	62,6	1,1876	0,840	0,826
7	6,0	62,6	1,0604	0,926	0,826
Привитые сополимеры ПВС-ПАН					
ПВС	0,0	0,0	1,5920	0,629	0,629
1	5,0	54,6	1,1102	0,901	0,772
2	5,0	60,1	1,1423	0,878	0,779
3	5,0	62,7	1,0962	0,913	0,779
ПАН	0,0	100,0	1,1531	0,867	0,867
4	0,5	45,7	1,0804	0,925	0,740
5	1,0	49,2	1,1119	0,900	0,748
6	2,0	58,0	1,1730	0,855	0,768
7	3,0	59,1	1,2205	0,820	0,772
7	2,0	58,0	1,1730	0,855	0,768
7	4,0	58,0	1,1876	0,840	0,768
7	5,0	58,0	1,1616	0,860	0,768
7	6,0	58,0	1,1587	0,862	0,768

($d^{30^\circ} = 0,7967 \text{ г}/\text{см}^3$ при $30^\circ \pm 0,01^\circ$); удельный вес привитых сополимеров измерялся с точностью $\pm 0,0002 \text{ г}/\text{см}^3$.

В табл. 1 и 2 представлены удельные веса и значения удельных объемов привитых сополимеров. Для характеристики структуры привитых сополимеров мы использовали значения их удельного объема ($1/d$) как параметр, показывающий степень разрыхления. Удельный объем привитых сополимеров вычислялся двояко: непосредственно из удельного веса и суммированием удельных объемов составляющих гомополимеров привитого сополимера определенного состава.

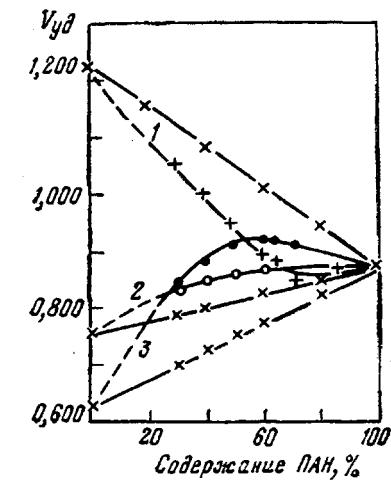
Из данных табл. 1 и 2 видно, что изменение удельного веса полимеров зависит от содержания привитого мономера и от дозы облучения. Удельный вес привитых сополимеров полистирола с полиакрилонитрилом (ПС—ПАН) и перхлорвинила с полиакрилонитрилом (ПерХВ—ПАН) с увеличением в них содержания ПАН повышается. В случае же привитых сополимеров поливинилового спирта с полиакрилонитрилом (ПВС—ПАН)

и поливинилхлорида с полиакрилонитрилом (ПВХ—ПАН) увеличение содержания ПАН привело к уменьшению удельного веса исходных полимеров.

Сравнивая фактические и вычисленные (из закона аддитивности удельного объема) значения удельных объемов, мы судили о разрыхлении или уплотнении в структуре полимеров. Так, из данных табл. 1 видно, что значения удельных объемов привитых сополимеров ПС—ПАН и ПерХВ—ПАН во всех случаях меньше, чем вычисленные значения. Это показывает повышение плотности ПС и ПерХВ в результате прививки к ним акрилонитрила.

Данные, приведенные в табл. 2, наоборот, показывают, что удельные объемы привитых сополимеров ПВС—ПАН и ПВХ—ПАН оказались больше, чем аддитивные величины их. Это положение, по-видимому, свидетельствует о разрыхлении структуры плотно упакованных полимеров ПВС и ПВХ в результате прививки к ним акрилонитрила. Эти факты наглядно видны из результатов изучения зависимости удельного объема от содержания ПАН в привитых сополимерах.

Из рисунка видно, что зависимость удельного объема привитых сополимеров от количества привитого ПАН отличается от аддитивной кривой, следовательно, удельные объемы привитых сополимеров могут быть больше или меньше таковых, вычисленных из состава. Следовательно, прививка одного и того же полимера (ПАН) к различным полимерам привела к двум противоположным эффектам в изменении структуры полимеров. Прививка акрилонитрила к ПС и ПерХВ, видимо, протекала в микропустотах полимеров, заполняя их и тем самым повышая плотность макромолекул, а прививка его в



Изменение удельного веса привитых сополимеров от содержания полиакрилонитрила: 1 — система ПерХВ—ПАН, 2 — ПВХ—ПАН, 3 — ПВС—ПАН

ПВХ и ПВС уменьшала плотность вследствие разрыхляющего действия прививаемого полимера.

Таким образом, исходя из полученных данных, можно предположить, что прививка мономера к полимерам, имеющим рыхлую структуру, может приводить к получению привитого сополимера с уплотненной упаковкой цепей и, наоборот, прививка к относительно плотно упакованным полимерам — к уменьшению их плотности.

Для изучения влияния γ -облучения на удельный вес привитых сополимеров, последние дополнительно облучались в пределах 1—6 Мрад. Результаты, приведенные в табл. 1 и 2, показывают, что во всех изученных системах с повышением дозы облучения происходило уменьшение удельного веса. По-видимому, это явление связано с деструкцией макромолекул привитых сополимеров и разрыхлением их структуры в результате действия γ -лучей.

Далее были изучены изменения плотности чистых гомополимеров в результате облучения их γ -лучами в пределе дозы 1—6 Мрад. Удельные веса гомополимеров при облучении в указанном интервале дозы изменились незначительно. Так, удельный вес ПС от 1,0395 повысился до 1,0408; для ПерХВ от 0,8158 до 0,9445; для ПАН и ПВХ наблюдалось небольшое уменьшение удельного веса соответственно от 1,1532 до 1,1480 и от 1,3274 до 1,3019.

Выводы

1. Определены удельные веса ряда привитых сополимеров, полученных радиационным методом. Показано, что удельный вес привитого сополимера может быть больше или меньше среднего удельного веса введенных в него гомополимеров.

2. Сделано предположение, что прививка мономеров к рыхлоупакованному полимеру (полистирол, перхлорвинил) может происходить в микропустотах полимера и плотность повышается и, наоборот, прививка к относительно плотно упакованному полимеру (поливиниловый спирт, поливинилхлорид) может приводить к уменьшению его плотности.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
4 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. X. У. Усманов, У. Н. Мусаев, Р. С. Тиллаев, Сб. Международный симпозиум по макромолекулярной химии, М., июнь, 1960, стр. 170.
2. X. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Ш. А. Курбанов, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 1, Изд. АН УзССР, 1963, стр. 207.
3. X. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Х. Юльдашева, Сб. Физика и химия природных и синтетических полимеров, вып. 2, Изд. АН УзССР, 1964, стр. 175.
4. А. Вейсбергер, Физические методы органической химии, т. 1. Изд. ин. лит., 1950, стр. 79.

THE DENSITIES OF RADIATION GRAFT COPOLYMERS

Kh. U. Usmanov, R. S. Tillaev, U. N. Musaev

Summary

The densities of graft copolymers obtained by the radiation grafting of acrylonitrile onto polystyrene, polyvinylchloride, perchlorovinyl and polyvinylalcohol have been determined by a hydrostatic method. It has been shown that the densities may be both greater or less than the mean densities of the polymer components.