

УДК 541.64+678 = 13+678.744

**СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА  
И ПОЛИМЕТИЛАКРИЛАТА С ИЗВЕСТНОЙ ДЛИНОЙ  
ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ \***

*Г. Г. Данелян, Р. М. Лившиц*

Одной из основных проблем, стоящих перед исследователями, работающими в области привитых сополимеров, является синтез привитых сополимеров с известным коэффициентом полимеризации (КП) и числом привитых цепей и исследование влияния этих факторов на свойства сополимеров.

Основное затруднение при решении этой задачи состоит в определении КП привитой цепи, для чего необходимо выделить привитый полимер. В случае привитых сополимеров целлюлозы и некоторых других гетероцепенных полимеров это достигается путем разрушения основной цепи [1—3].

Работ по определению КП привитых цепей в карбо-карбоцепенных привитых сополимерах не опубликовано. Известны только работы по озонолизу привитых сополимеров на основе каучуков [4].

Проводя исследования по синтезу привитых сополимеров поливинилового спирта (ПВС), мы нашли, что под действием азотной кислоты входящий в состав привитого сополимера ПВС может быть разрушен в условиях, исключающих деструкцию цепей привитого полимера.

Одним из методов синтеза привитых сополимеров, позволяющих легко регулировать КП привитых цепей, является метод, связанный с использованием солей  $\text{Ce}^{4+}$ . Поэтому мы считали целесообразным провести исследование влияния условий инициированной солями  $\text{Ce}^{4+}$  привитой сополимеризации ПВС на КП и число привитых цепей полиметилакрилата (ПМА).

С целью уменьшения влияния надмолекулярной структуры ПВС на привитую сополимеризацию реакцию проводили в гомогенной среде, в водном растворе ПВС. В качестве исходного полимера использовали ПВС с КП, равным 1400. Окислителем служил раствор церийаммоний-нитрата в 1 н.  $\text{HNO}_3$ . Привитую сополимеризацию проводили по методике, описанной в [5].

Известно, что  $\text{Ce}^{4+}$  способен инициировать гомополимеризацию винильных мономеров, начинающуюся после определенного индукционного периода. Во избежание образования значительных количеств гомополимера привитую сополимеризацию во всех случаях проводили в течение времени, меньшего величины индукционного периода гомополимеризации мономера. Прививку прекращали введением в реакционную систему гидрохинона. Полученную в результате реакции стабильную эмульсию

\* 1-е сообщение из серии «Синтез и исследование свойств блок-привитых сополимеров поливинилового спирта».

выливали в 3—4-кратный избыток ацетона (осадитель для ПВС и растворитель ПМА). Продукт привитой сополимеризации отфильтровывали, промывали ацетоном для удаления непрореагировавшего мономера и гомополимера.

В отдельных опытах было показано, что в принятых условиях происходит полное удаление гомополимера ПМА. Значительный интерес представляет исследование привитых сополимеров, не содержащих гомополимеров как прививаемого, так и исходного полимера. Поэтому после отделения гомо-ПМА многократной обработкой кипящей водой извлекали не вошедшей в реакцию ПВС. О составе полученного этим методом привитого сополимера, не содержащего обоих гомополимеров, судили по числом омыления.

Для определения КП привитого ПМА привитый сополимер обрабатывали 30%-ной  $\text{HNO}_3$  при  $70^\circ$  в течение 3 час. (модуль 1 : 50). В результате такой обработки получили полимер со следующими характеристиками:

Рассчитано для ПМА, % : С 55,8; Н 6,98;  $\text{OCH}_3$  36,2.  
Найдено, % : С 54,9; Н 7,04;  $\text{OCH}_3$  35,6.

Для того чтобы учесть изменения, происходящие в ПМА в процессе деструкции ПВС, находили зависимость  $[\eta]$  обработанного в условиях опыта продукта от молекулярного веса исходного полимера (см. рисунок). Пользуясь этой зависимостью, по  $[\eta]$  выделенного из привитого сополимера продукта находили молекулярный вес привитой цепи. Определение  $[\eta]$  проводили в метилэтилкетоне при  $30^\circ$ . Расчет вели по формуле [6]:

$$[\eta] = 5,907 \cdot 10^{-4} \cdot M_v^{0,5716}$$

Для приближенной оценки степени полидисперсности привитых цепей в некоторых случаях наряду с вискозиметрическим молекулярным весом определяли и осмотический.

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 и температура.

Данные о влиянии продолжительности реакции на молекулярный вес привитых цепей и степень превращения ПВС приведены в табл. 1.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что скорость привитой сополимеризации в начальный момент (первые 15 мин.) значительно выше, чем в последующее время. Этот факт связан с резким уменьшением концентрации мономера и, возможно, с окислением в первую очередь гликоловых групп макромолекул ПВС, окисление которых, как показано Мино и др., протекает со значительно большей скоростью [7]. Последнее обстоятельство приводит к тому, что наряду с привитыми сополимерами имеет место образование и блок-сополимеров.

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

известно выше, чем в последующее время. Этот факт связан с резким уменьшением концентрации мономера и, возможно, с окислением в первую очередь гликоловых групп макромолекул ПВС, окисление которых, как показано Мино и др., протекает со значительно большей скоростью [7]. Последнее обстоятельство приводит к тому, что наряду с привитыми сополимерами имеет место образование и блок-сополимеров.

КП привитых цепей уменьшается с увеличением продолжительности процесса вследствие уменьшения концентрации мономера. Этим же обстоятельством, а также уменьшением концентрации окислителя объясняется и уменьшение разветвленности привитого сополимера (доля макромолекул ПВС, содержащих 2 цепочки ПМА, уменьшается во времени).

Увеличение общего числа привитых цепей обусловливает увеличение конверсии ПВС. Вследствие уменьшения КП привитых цепей с возрастанием продолжительности реакции, привитый сополимер обогащается ПВС. Следует отметить, что в принятых условиях привитой сополимеризации имеет место образование привитых цепей ПМА со значительной поли-

Таблица 1

**Влияние времени на молекулярный вес привитого ПМА и степень превращения ПВС**  
 $([PVC] = 5\%; [Ce^{4+}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $[HNO_3] = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $[MA] = 3,68\%$ ; температура  $10^\circ$ )

Время, мин.	Конверсия МА, %	Количество ПВС, введенного в реакцию, % от исходного	Состав сополимера **, %		Мол. вес ПМА $\cdot 10^{-3}$		$\frac{M_v}{M_n}$	Количество цепей ПМА на 1 молекулу ПВС *	Количество цепей ПМА на $10^5$ г исходного ПВС
			ПВС	ПМА	$M_v$	$M_n$			
15	76,0	6,1	9,85	90,15	1380	271	5,1	1,985	0,206
45	78,4	12,6	17,9	82,1	1050	219	4,8	1,230	0,264
60	80,0	13,5	18,7	81,3	950	218	4,36	1,170	0,269
90	82,1	22,4	27,0	73,0	600	144	4,16	1,100	0,419

\* Рассчитано, исходя из среднечисленного молекулярного веса ПМА.

\*\* Состав определяли после отделения обоих гомополимеров.

дисперсностью. Поэтому использование вискозиметрического молекулярного веса для расчета числа привитых цепей возможно только с целью получения сравнительных данных.

Данные о влиянии концентрации окислителя на молекулярный вес привитых цепей и степень превращения ПВС приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние концентрации  $Ce^{4+}$  на молекулярный вес привитого ПМА и конверсию ПВС**

$([PVC] = 5\%; [MA] = 3,68\%; [HNO_3] = 0,5 M; 20^\circ$ ; время 30 мин.)

$[Ce^{4+}]$ , моль/л $\cdot 10^{-3}$	Конверсия, %	Состав сополимера, %		Мол. вес ПМА $\cdot 10^{-3}$		$\frac{M_v}{M_n}$	Количество цепей ПМА на 1 молекулу ПВС* в привитом сополимере	Количество цепей на $10^5$ г исходного ПВС
		МА	ПВС	ПВС	ПМА			
2,4	79,0	12,65	18,0	82,0	510,0	111,0	4,6	2,4
12,35	80,5	32,2	35,3	64,7	257,0	53,0	4,85	2,01
24,7	80,2	79,5	57,5	42,5	177,8	29,8	6,05	1,48

\* Рассчитано, исходя из среднечисленного молекулярного веса ПМА.

Как следует из данных табл. 2, молекулярный вес привитого ПМА уменьшается с увеличением концентрации окислителя, что однозначно указывает на участие катионов окислителя в обрыве цепи. Протекание обрыва цепи при взаимодействии растущего макрорадикала с катионом окислителя подтверждается также отсутствием зависимости конверсии мономера от концентрации  $Ce^{4+}$ .

Увеличение концентрации  $Ce^{4+}$  в растворе обусловливает увеличение общего числа привитых цепей и тем самым возрастание конверсии ПВС.

Уменьшение молекулярного веса ПМА с увеличением концентрации окислителя приводит к увеличению содержания ПВС в привитых сополи-

мерах, свободных от обоих гомополимеров. Полидисперсность привитых цепей возрастает с повышением концентрации  $[Ce^{4+}]$ .

Повышение температуры приводит к увеличению количества привитого ПМА при одновременном уменьшении молекулярного веса привитых цепей (табл. 3). Однако и при проведении привитой сополимеризации при  $20^\circ$  образуются очень высокомолекулярные привитые цепи. Конверсия ПВС увеличивается с возрастанием температуры, что обусловлено увеличением общего числа привитых цепей.

Таблица 3

**Влияние температуры на молекулярный вес привитого ПМА и конверсию ПВС\***

Время, мин.	$10^\circ$								$20^\circ$							
	конверсия, %		состав сополимера, %		$M_v$ ПМА · $10^{-3}$	число цепей ПМА на $10^5$ г исходного ПВС**	конверсия, %		состав сополимера, %		$M_v$ ПМА · $10^{-3}$	число цепей ПМА на $10^5$ г исходного ПВС**				
	МА	ПВС	ПВС	ПМА			МА	ПВС	ПВС	ПМА						
10	--	--	--	--	--	--	87,0	7,77	10,8	89,2	750	0,0855				
15	76,0	6,1	9,85	90,15	1380	0,04	87,5	9,0	12,25	87,75	710	0,0907				
30	--	--	--	--	--	--	89,5	12,3	15,75	84,25	580	0,1135				
45	78,4	12,6	17,9	82,1	1050	0,05	--	--	--	--	--	--				
60	80,0	13,5	18,7	81,3	950	0,06	92,2	21,4	24,0	76,0	460	0,1475				
90	82,1	22,4	27,0	73,0	600	0,10	--	--	--	--	--	--				

\* Условия реакции см. табл. 1.

\*\* Рассчитано, исходя из  $M_v$  ПМА.

Таблица 4

**Влияние концентрации мономера на молекулярный вес привитого ПМА и конверсию ПВС**

Время, мин.	$[MA] = 3,68\%$								$[MA] = 1,84\%$							
	конверсия, %		состав сополимера, %		$M_v$ ПМА · $10^{-3}$	число цепей ПМА на $10^5$ г исходного ПВС**	конверсия, %		состав сополимера, %		$M_v$ ПМА · $10^{-3}$	число цепей ПМА на $10^5$ г исходного ПВС**				
	МА	ПВС	ПВС	ПМА			МА	ПВС	ПВС	ПМА						
15	76,0	6,1	9,85	90,15	1380	0,04	77	4,8	12,9	87,1	640	0,0443				
45	78,4	12,6	17,9	82,1	1050	0,05	79	13,7	32,0	68,0	610	0,0477				
60	80,0	13,5	18,7	81,3	950	0,06	82,5	17,2	36,1	63,9	520	0,0585				
90	82,1	22,4	27,0	73,0	600	0,10	--	--	--	--	--	--				

\* Условия реакции см. табл. 1.

\*\* Рассчитано, исходя из  $M_v$  ПМА.

Результаты исследования влияния концентрации мономера на молекулярный вес привитого ПМА и конверсию ПВС приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что с увеличением концентрации мономера молекулярный вес привитых цепей возрастает, а их общее количество, в пределах ошибки опыта, не изменяется.

Увеличение молекулярного веса обусловлено повышением скорости реакции роста, а отсутствие существенного изменения числа привитых

цепей связано с тем, что при изменении концентрации мономера скорость инициирования и скорость обрыва, определяемые при прочих равных условиях концентрацией окислителя, не изменяются. Интересно отметить, что концентрация ПВС в пределах 1,5—5,0% и концентрация  $\text{HNO}_3$  в интервале 0,005—0,5 M не оказывают существенного влияния на молекулярный вес привитого ПМА.

Проведенное исследование показало, что изменением условий проведения привитой сополимеризации удается в широких пределах регулировать состав привитых сополимеров, молекулярный вес и число привитых цепей.

В последующих сообщениях будут приведены результаты исследования свойств привитых сополимеров.

Выражаем глубокую благодарность З. А. Роговину за ряд ценных советов и помочь при проведении работы.

### Выводы

1. Исследовано влияние условий инициирования солями  $\text{Ce}^{4+}$  привитой сополимеризации поливинилового спирта на молекулярный вес и число привитых цепей полиметилакрилата.

2. Разработана методика определения молекулярного веса полиметилакрилата, привитого к поливиниловому спирту.

3. Показано, что изменением условий привитой сополимеризации удается изменять молекулярный вес привитого полиметилакрилата в пределах от 175 000 до 1 400 000, а содержание поливинилового спирта в свободном от обоих гомополимеров привитом сополимере — в интервале от 10 до 57,5%. Количество поливинилового спирта, входящего в состав привитого сополимера, в большинстве случаев не превышает 30% от исходного.

Московский текстильный  
институт

Всесоюзный заочный институт  
текстильной и легкой  
промышленности

Поступила в редакцию  
25 VI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Лившиц, Л. А. Левитес, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1624, 1964.
2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
3. S. Kimura, M. Iimoto, Makromolek. Chem., 42, 140, 1960.
4. L. Bateman, Industr. and Engng Chem., 49, 704, 1957.
5. Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
6. N. T. Srinivasan, M. Sahtappe, Makromolek. Chem., 17, 42, 61, 1958.
7. Y. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, J. Appl. Polymer. Sci., 39, 523, 1959.

---

### SYNTHESIS OF COPOLYMER OF POLYVINYLALKOHOL AND POLYMETHACRYLATE WITH KNOWN LENGTH OF GRAFTED CHAINS

G. G. Danelyan, R. M. Livshits

#### Summary

It was studied the effect of the conditions of initiation of graft-copolymerization of polyvinylalkohol initiated with  $\text{Ce}^{4+}$  on the molecular weight and on the number of grafted chains of polymethyl acrylate. When changing the reaction conditions it is possible to vary the molecular weight of grafted polymethylacrylate from 175 000 to 1 400 000 and the content of polyvinylalkohol in the copolymer free of both homopolymers from 9,85 to 57,5%.