

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1967

УДК 66.095.26:661.728.82:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ *

*P. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. Е. Ложкин,
З. А. Роговин*

С целью устранения ряда существенных недостатков изделий из ацетатов целлюлозы (низкая устойчивость к истиранию, электризуемость при переработке) их целесообразно модифицировать прививкой полимеров, содержащих ионогенные группы, и, в частности, полиметакриловой кислоты (ПМАК). Модификация ацетатов целлюлозы (АЦ) путем механического смешения с ПМАК не может быть проведена, так как отсутствуют общие для АЦ и ПМАК растворители, кроме того ПМАК растворима в воде и в условиях эксплуатации при контакте модифицированных изделий с водой будет происходить постепенная экстракция ПМАК.

При проведении настоящей работы мы исходили из предположения, что привитые сополимеры даже при отсутствии общего растворителя могут растворяться в смесях растворителей, каждый из которых растворяет один из полимеров, входящих в состав привитого сополимера. Поэтому мы считали целесообразным исследовать возможность модификации вторичных (ВАЦ) и триацетатов целлюлозы (ТАЦ) прививкой ПМАК.

Синтез и исследование строения привитых сополимеров. Синтез привитых сополимеров АЦ и ПМАК проводили методом радикальной полимеризации путем передачи цепи. Эту реакцию осуществляли при модификации ТАЦ в гомогенной среде, а ВАЦ — в гетерогенной. Состав получаемых продуктов и молекулярный вес привитой ПМАК регулировали изменением концентрации мономера, а при прививке к ТАЦ также добавкой регулятора полимеризации к раствору мономера. В результате реакции получали смесь, состоящую из привитого сополимера АЦ и ПМАК, гомополимера МАК и не вступившего в реакцию АЦ. Разделение этих компонентов проводили по следующей схеме. Гомополимер МАК из продукта привитой сополимеризации выделяли экстракцией водой при 40°. После удаления гомополимера МАК извлекали не вступивший в реакцию АЦ экстракцией безводной уксусной кислотой при использовании ВАЦ и хлороформом при применении ТАЦ. Оставшийся продукт представлял собой привитый сополимер АЦ и ПМАК. Ацетолизом АЦ, входящего в состав привитого сополимера, выделяли привитую цепь ПМАК и определяли молекулярный вес по характеристической вязкости растворов в 2 н. NaOH [1].

При экстракции могло иметь место растворение некоторого количества привитого сополимера, обогащенного одним из компонентов [2, 3]. Поэтому выделенный путем экстракции АЦ, а также гомополимер МАК, анализировали на содержание групп COOH. Было найдено, что содержание групп

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

СООН в гомополимере МАК почти соответствует теоретическому. В ТАЦ, не вступившем в реакцию привитой сополимеризации, групп СООН не было обнаружено, а ВАЦ, выделенный в результате экстракции, содержал

Таблица 1

Характеристика продуктов привитой сополимеризации ВАЦ и ПМАК

Взято [МАК], %	Количество привитой ПМАК, % от веса исходного ВАЦ *	Состав продукта привитой сополи- меризации, %			Состав привитого сополимера			Мол. вес прив- витой ПМАК	Конверсия МАК, %	Кол-во МАК, из- расходованной % на прививку, % от конверсии	Количество ВАЦ, вступив- шего в реакцию, % от исходного
		ВАЦ	привитый сополи- мер	ПМАК	ВАЦ	ПМАК					
1,7	3,6	91,3	7,5	1,1	55,0	45,0	103 200	19,3	75,0	4,4	
3,4	8,6	81,6	15,5	2,9	50,5	49,5	129 000	23,6	72,0	8,8	
6,7	17,4	68,1	22,8	9,1	40,8	59,2	186 000	29,3	59,7	12,2	
10,0	37,5	51,3	31,6	17,1	28,2	71,8	516 000	44,0	57,0	14,9	
13,3	64,0	36,4	39,5	24,1	25,0	75,0	830 000	58,0	55,0	21,5	

* Рассчитано по содержанию групп СООН.

до 0,5% групп СООН. Эти данные указывают на то, что в условиях экстракции растворения привитого сополимера ТАЦ не происходит, а при разделении продуктов привитой сополимеризации ВАЦ имеет место растворение в уксусной кислоте небольшого количества привитого сополимера.

Таблица 2

Характеристика продуктов привитой сополимеризации ТАЦ и ПМАК

Взято [МАК], %	Количество привитой ПМАК, % от веса исходного ТАЦ *	Состав продукта привитой сополи- меризации, %			Состав привитого сополимера			Мол. вес прив- витой ПМАК	Конверсия МАК, %	Кол-во МАК, из- расходованной % на прививку, % от конверсии	Количество ТАЦ, вступив- шего в реакцию, % от исходного
		ТАЦ	привитый сополи- мер	ПМАК	ТАЦ	ПМАК					
1,0	0,2	—**	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,5	3,8	—**	—	—	—	—	—	8 100	59,0	23,6	—
4,5	9,6	27,4	55,0	17,6	86,9	13,1	52 400	65,8	29,0	63,8	
9,2	10,6	16,0	46,9	37,1	87,3	12,7	59 600	76,1	13,9	73,3	
9,2***	10,3	16,5	51,6	31,9	84,9	15,1	43 000	65,7	15,7	57,7	
9,2****	2,3	—	—	—	—	—	6 900	—	—	—	—

* Рассчитано по содержанию СООН-групп. ** Выделять не вступивший в реакцию ТАЦ при небольших степенях прививки не удается. *** Привитую сополимеризацию проводили с применением регулятора полимеризации (1% от веса мономера). **** Привитую сополимеризацию проводили с применением регулятора полимеризации (3,35% от веса мономера).

В табл. 1 и 2 приведены основные данные о строении продуктов привитой сополимеризации АЦ и ПМАК. Из приведенных данных видно, что в принятых условиях проведения реакции удается получать привитые сополимеры, содержащие до 15% ПМАК (при синтезе привитых сополимеров ТАЦ) и до 75% при получении привитых сополимеров ВАЦ. Количество привитой ПМАК уменьшается с понижением концентрации мономера, что объясняется в основном уменьшением длины привитых цепей. Молекулярный вес привитых цепей значительно выше при проведении привитой сополимеризации в гетерогенной среде (прививка к ВАЦ), что обусловлено затруднением обрыва растущей привитой цепи.

Как при прививке к ВАЦ, так и при синтезе привитых сополимеров ТАЦ значительная часть эфира целлюлозы не вступает в привитую сополимеризацию. Повышение концентрации мономера приводит к возрастанию степени превращения АЦ, что обусловлено повышением числа привитых цепей, являющегося результатом возрастания эффективности инициирования. При проведении реакции в гомогенной среде (прививка к ТАЦ) степень превращения исходного полимера резко увеличивается и достигает 70%, в то время как при синтезе привитых сополимеров в гетерогенной

среде количество вступившего ВАЦ не превышает 21,5 %. При проведении реакции в гетерогенной среде низкая степень превращения исходного полимера при умеренной степени прививки наблюдалась также при синтезе привитых сополимеров ВАЦ и ТАЦ с поли-2-метил-5-винилпиридином [2], целлюлозы с полиакрилонитрилом [4]. Эффективность прививки, т. е. отношение количества МАК, израсходованной на прививку к общему количеству заполимеризованвшейся МАК, уменьшается с повышением концентрации МАК. Это отношение значительно выше при проведении реакции в гетерогенной среде.

Проведение привитой сополимеризации в присутствии регулятора полимеризации наряду с уменьшением молекулярного веса привитой ПМАК вызывает, как и следовало ожидать [6, 7], резкое уменьшение количества привитого полимера (см. табл. 2).

Исследование растворимости привитых сополимеров. Несмотря на сравнительно большое количество работ по исследованию растворимости привитых сополимеров, до сих пор нет общей теории, способной предсказать растворимость того или иного привитого сополимера, если известна растворимость составляющих его гомополимеров.

Привитые сополимеры, цепи которых имеют общие растворители, как правило, растворяются в этих растворителях, однако и в этом случае растворимость по сравнению с гомополимерами ухудшается [2, 6]. Когда оба полимера, входящих в состав привитого сополимера, совмещаются, растворимость привитого сополимера является промежуточной для соответствующих значений гомополимеров [5].

Привитые сополимеры «дифильного» типа вообще не растворяются, что связано с экранирующим влиянием сильно различающихся по полярности цепей, входящих в состав привитого сополимера [8].

Колесниковым была показана возможность растворения привитого сополимера в смеси растворителей, каждый из которых растворяет только один из полимеров, входящих в состав привитого сополимера [9].

Представляло интерес исследовать растворимость привитых сополимеров ВАЦ и ТАЦ с ПМАК в бинарной смеси растворителей.

Растворимость привитых сополимеров ТАЦ. Даже при содержании ПМАК < 4 % привитые сополимеры ТАЦ (молекулярный вес привитой цепи 8000) не растворяются в растворителях для ТАЦ (метиленхлорид, хлороформ), хотя и сильно набухают в них. Привитые сополимеры такого состава полностью растворяются в смесях хлороформ (метиленхлорид) + + метанол различного состава. Привитые сополимеры, содержащие 13—15 % ПМАК (молекулярный вес привитой цепи 40 000—60 000), не растворяются в растворителях для ТАЦ и ПМАК или в их смесях любого состава (метиленхлорид — метанол, уксусная кислота — вода, фенол — вода и др.).

Растворимость привитых сополимеров ВАЦ. Полученные на основе ВАЦ сополимеры различного состава (45—75 % ПМАК) и с различной длиной привитых цепей (мол. вес 100 000 — 800 000) не растворяются в растворителях для ВАЦ (ацетон, уксусная кислота) или для ПМАК (вода, метанол). Однако в отличие от привитых сополимеров ТАЦ, этот тип привитых сополимеров полностью растворяется в смесях ацетона с водой состава 90 : 10 — 80 : 20. В указанных смесях растворителей могут быть получены концентрированные (20—25 %-ные) растворы привитого сополимера.

Растворимость привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК, несмотря на отсутствие общего растворителя для ВАЦ и ПМАК, по-видимому, объясняется тем, что экранирующее влияние цепей ПМАК в этом случае уменьшается из-за наличия в системе воды (растворитель ПМАК). Понижение содержания воды в смеси растворителей увеличивает экранирующее влияние ПМАК, следствием чего является нерастворимость привитого сополимера.

Кроме того ацетон является более мягким осадителем ПМАК (по сравнению с хлороформом или метиленхлоридом), что объясняет, по-видимому, нерастворимость привитых сополимеров ТАЦ.

Ранее при исследовании привитых сополимеров, компоненты которых имеют общий растворитель, было показано, что при использовании привитых сополимеров для переработки в изделия из растворов наличие гомополимера в продукте привитой сополимеризации вполне допустимо, так как не отражается на стабильности растворов и приводит к понижению вязкости системы [2]. Учитывая это обстоятельство, мы считали целесообразным провести предварительные исследования вязкости разбавленных и концентрированных растворов механических смесей ВАЦ и привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК. Данные о зависимости удельной вязкости 0,25%-ных растворов указанных полимеров от состава смеси приведены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, кривые «вязкость — состав» не являются аддитивными и вязкость смесей всегда больше вязкости исходных компонентов.

Растворы смеси ВАЦ и привитого сополимера ВАЦ — ПМАК не обнаруживают признаков расслоения, пленки, отлитые из этих растворов, прозрачны. Следовательно, повышение вязкости разбавленных растворов при смешении привитого сополимера и ВАЦ, а также более низкая вязкость раствора привитого сополимера в смеси ацетон — вода (90 : 10) по сравнению с вязкостью раствора ВАЦ (несмотря на более высокий молекулярный вес) связана со специфическим влиянием ПМАК и, в частности, с формой цепей ПМАК в привитом сополимере. При уменьшении содержания воды в бинарной смеси растворителей степень асимметрии макромолекул привитой МАК снижается, что приводит к соответствующему уменьшению вязкости растворов. Этим, по-видимому, объясняется более резкое, чем для ВАЦ, повышение вязкости разбавленного раствора привитого сополимера при увеличении содержания воды в смеси растворителей.

Рис. 2. Зависимость вязкости (η) 22,5%-ных растворов в смеси ацетон + вода (90 : 10) при 20° от напряжения сдвига (P):
1 — исходный ВАЦ (мол. вес. 67 400); 2 — механическая смесь 90% ВАЦ и 10% привитого сополимера; 3 — механическая смесь 70% ВАЦ и 30% привитого сополимера; состав привитого сополимера: 40% ВАЦ и 60% ПМАК. Мол. вес: ВАЦ — 56 200, ПМАК в боковой цепи — 192 000

При увеличении в определенных пределах содержания ВАЦ в смеси общее количество сольватированного макромолекулами ВАЦ ацетона возрастает и, следовательно, уменьшается количество ацетона, играющего роль осадителя для привитых цепей ПМАК, что приводит к некоторому распрямлению последних. Изменение формы привитых цепей ПМАК, по-видимому, определяет повышенение вязкости разбавленного раствора при смешении привитого сополимера и ВАЦ.

На рис. 2 приведены данные, характеризующие изменение вязкости

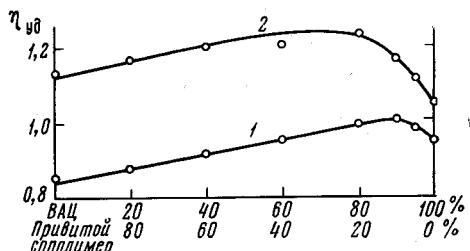


Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,25%-ных растворов механической смеси ВАЦ и привитого сополимера от состава смеси при 25°. Состав привитого сополимера: 40% ВАЦ и 60% ПМАК. Растворитель ацетон — вода в соотношении:

1 — 90 : 10; 2 — 80 : 20

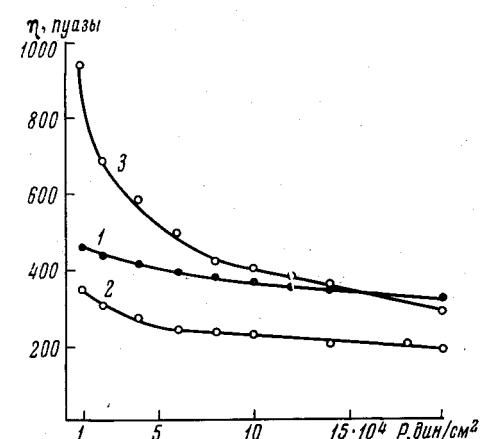


Рис. 2. Зависимость вязкости (η) 22,5%-ных растворов в смеси ацетон + вода (90 : 10) при 20° от напряжения сдвига (P):
1 — исходный ВАЦ (мол. вес. 67 400); 2 — механическая смесь 90% ВАЦ и 10% привитого сополимера; 3 — механическая смесь 70% ВАЦ и 30% привитого сополимера; состав привитого сополимера: 40% ВАЦ и 60% ПМАК. Мол. вес: ВАЦ — 56 200, ПМАК в боковой цепи — 192 000

сильно структурированных концентрированных (22,5 %-ных) растворов смесей ВАЦ и привитого сополимера в зависимости от напряжения сдвига. Из данных рис. 2 видно, что вязкость продукта привитой сополимеризации, содержащего 10% привитого сополимера, при различных напряжениях сдвига ниже вязкости исходного ВАЦ. Это объясняется меньшим молекулярным весом ВАЦ, составляющего основную часть продукта (деструкция при прививке). Повышение содержания привитого сополимера в смеси до 30% приводит к резкому увеличению вязкости раствора, что обусловлено увеличением степени структурирования раствора при повышении содержания ПМАК. Однако при значительном увеличении напряжения сдвига происходит резкое уменьшение степени структурирования раствора, и вязкости концентрированных растворов продукта привитой сополимеризации и ВАЦ приобретают примерно одинаковое значение.

Выходы

1. Синтезированы привитые сополимеры вторичного и третичного ацетатов целлюлозы с полиметакриловой кислотой. Исследован состав полученных продуктов и определен молекулярный вес привитых цепей.
2. Исследована растворимость синтезированных привитых сополимеров. Показано, что привитые сополимеры вторичных ацетатов целлюлозы при различной длине привитых цепей образуют концентрированные растворы в смесях растворителей, каждый из которых растворяет один из полимеров, входящих в состав привитого сополимера.
3. Исследована вязкость разбавленных и концентрированных растворов смесей вторичных ацетатов целлюлозы и привитых сополимеров вторичных ацетатов целлюлозы и полиметакриловой кислоты.

Московский текстильный институт
Владимирский научно-исследовательский институт
синтетических смол

Поступила в редакцию
3 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
2. Р. И. Кавалюнас, Г. З. Шершнева, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 8, 240, 1966.
3. Н. И. Гарбуза, Р. Г. Жбанков, Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 9, 123, 1967.
4. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1526, 1965.
5. J. Dapon, M. Jobard, M. Lautout, M. Magat, M. Michel, M. Riou, C. Wippler, J. Polymer Sci., 34, 517, 1959.
6. Я. Л. Раскин, Р. М. Лившиц, А. А. Берлин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 4, 8.
7. Y. Iwakura, T. Kurosaki, Y. Imai, J. Polymer Sci., A3, 1185, 1965.
8. П. В. Коалов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., 2, 1575, 1960.
9. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.

STUDY OF PRODUCTS OF GRAFT COPOLYMERIZATION OF CELLULOSE ACETATE AND POLYACRYLIC ACID

R. I. Kavalunas, R. M. Livshits, V. E. Lozhkin, Z. A. Rogovin

Summary

It have been synthesized the products of graft copolymerization of secondary and tertiary cellulose acetates with polymethacrylic acid and the molecular weight of the grafted chains has been determined. The graft copolymers of secondary cellulose acetate are soluble in mixture of the solvents each of them dissolves one of the polymers in the copolymer. It have been studied the viscosity of diluted and concentrated solutions of mixtures of secondary cellulose acetates and graft copolymers of secondary cellulose acetate and polymethacrylic acid.