

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ПРИВИТОЙ ЦЕПИ И ГОМОПОЛИМЕРА
НА СВОЙСТВА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

***Н. Н. Дружинина, М. П. Пенькова, Р. М. Лившиц,
З. А. Роговин***

Несмотря на большое количество исследований, посвященных модификации полимеров методом привитой сополимеризации, до настоящего времени почти не изучено влияние длины и числа привитых цепей на свойства растворов и термомеханические свойства сополимеров, а также на физико-механические показатели получаемых изделий.

В результате привитой сополимеризации, как правило, получают смесь привитого сополимера, синтетического гомополимера и невступившего в реакцию исходного полимера. На свойства продуктов привитой сополимеризации существенное влияние оказывает количество находящихся в нем гомополимеров. Для выяснения этих интересных и важных вопросов целесообразно исследовать привитые сополимеры, состоящие как из совместимых, так и несовместимых компонентов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования влияния длины привитой цепи на свойства привитых сополимеров, компоненты которых несовместимы.

Объектом исследования служили привитые сополимеры вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) с полиметакриловой кислотой (ПМАК) и целлюлозы (Ц) с полистиролом (ПС).

Экспериментальная часть

Синтез и выделение привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК свободных от обоих гомополимеров проводили по ранее разработанным методикам [1]. Молекулярный вес привитой ПМАК регулировали изменением концентрации мономера. Объектом исследования служили три образца привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК, имеющих близкий состав (60—63% ПМАК), но различный молекулярный вес (100 000; 200 000; 800 000) и число привитых цепей. Для сравнения использовали исходный ВАЦ и ВАЦ, выделенный из продукта привитой сополимеризации (того ВАЦ).

Прививку стирола к целлюлозе проводили методом передачи цепи с использованием персульфата аммония в качестве катализатора [2]. Образцы с различным содержанием гомополимеров получали последовательной экстракцией сначала ПС бензолом, а затем целлюлозы — раствором комплекса железо — винная кислота — натрий. Молекулярный вес привитых цепей регулировали добавлением в реакционную систему CCl_4 [3]. Привитой ПС выделяли по методике Кабаяши, а молекулярный вес определяли вискосиметрически.

Реологические исследования концентрированных растворов привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК проводили на ротационном вискозиметре Валоровича РВ-8 [5] (в интервале напряжений сдвига от $5 \cdot 10^1$ — $3 \cdot 10^3$ дин/см 2) и вискозиметре Гепплера [6] (в интервале напряжений сдвига: $1 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$ дин/см 2). В качестве растворителя применяли диметилформамид (ДМФ) и смесь ацетон — вода в соотношении (90 : 10). Изучали 15%-ные растворы при 20, 30 и 40°.

Термомеханические свойства изучали на динамометрических весах Каргина. Образцы готовили в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Таблетки прессовали при 130° (ВАЦ — ПМАК) и 140° (Ц — ПС) при давлении 50 кГ/см 2 ; зависимость деформации от температуры исследовали при нагрузке 100 г/мм 2 и скорости нагрева 1,7°/мин; время действия нагрузки 10 сек. За T_c принимали точку перегиба кривых.

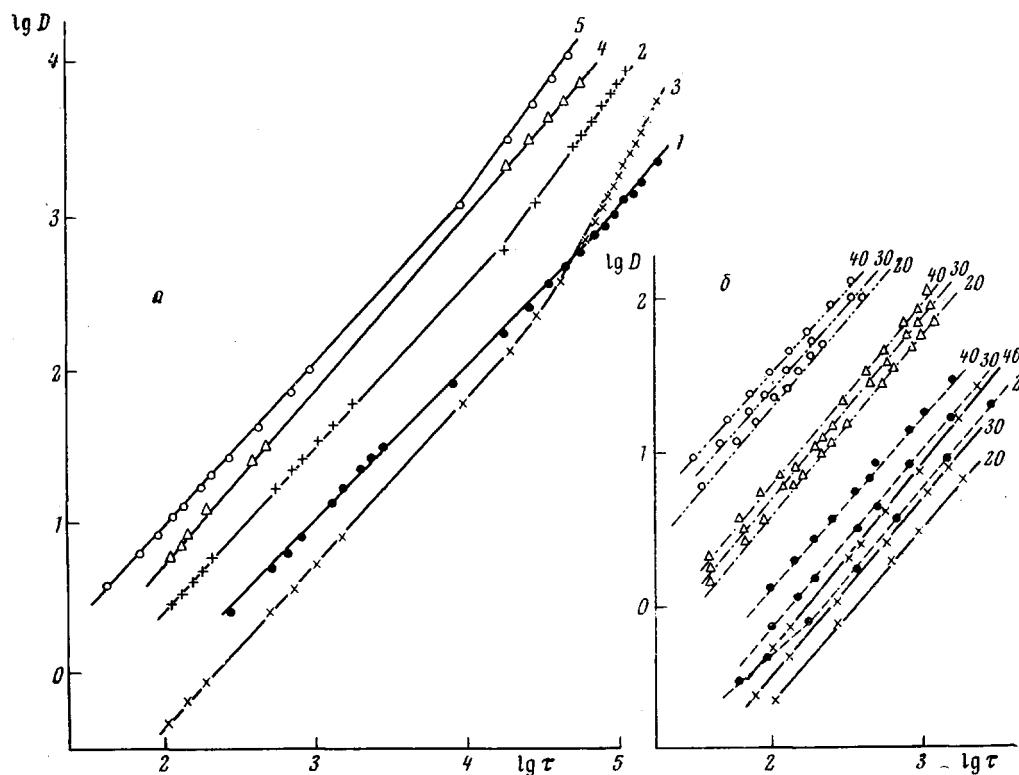


Рис. 1. Кривые течения 15%-ных растворов ВАЦ и привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК: а — в ДМФ при 20° (цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1); б — в смеси ацетон — вода (90 : 10):
 ● — исходного ВАЦ; ×, △ и ○ — ВАЦ — ПМАК с мол. весом 800 000, 200 000 и 100 000, соответственно (цифры у кривых соответствуют температуре опыта)

Пленки из привитых сополимеров отливали из растворов в ДМФ на полипропиленовую подложку. Ввиду значительной хрупкости пленок из непластифицированных продуктов их исследовать не удалось. Поэтому проводили исследование пленок, пластифицированных смесью трикрезилфосфата (3% от веса продукта) и цитамоля (10% от веса продукта). Свойства пленок исследовали по стандартным методикам.

Результаты и их обсуждение

Влияние молекулярного веса привитой ПМАК на свойства концентрированных растворов привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК. Реологические свойства концентрированных растворов характеризовали зависимостью скорости деформации D от напряжения сдвига τ , что графически изображается в виде кривых течения (рис. 1).

В исследуемых диапазонах напряжения сдвига и градиента скорости снимается не полная реологическая кривая, а две области течения: максимальная ньютоновская и структурная ветвь. Экстраполяцией кривых $\lg \eta = f(\tau) \kappa t \rightarrow 0$ находили максимальную ньютоновскую вязкость η_0 . По значениям η_0 и $\eta_{\text{эфф}}$ при трех температурах графически была рассчитана энергия активации вязкого течения E_0 и кажущаяся энергия активации вязкого течения E_h при $\tau = 100$ и 32000 дин/см². Полученные данные для растворов привитых сополимеров в ДМФ приведены в табл. 1, для растворов тех же продуктов в смеси ацетон — вода (90 : 10) — в табл. 2.

Сравнение реологических свойств растворов привитых сополимеров с раствором ВАЦ позволяет сделать вывод, что прививка вызывает повышение степени структурирования эквиконцентрированных растворов. Но характер изменения кривых течения привитых сополимеров существенное

влияние оказывает молекулярный вес привитых цепей. С увеличением молекулярного веса привитой цепи (и соответственно уменьшением числа цепей) кривые течения перемещаются в сторону больших напряжений сдвига; соответственно изменяется характер течения: увеличивается тангенс угла наклона кривых течения n .

Так, n (при $\tau = 32000 \text{ дин}/\text{см}^2$) возрастает с 1,14 для раствора ВАЦ — ПМАК в ДМФ (мол. вес привитой цепи 100 000) до 1,8 — для раствора ВАЦ — ПМАК с мол. весом привитой цепи 800 000. Аналогичная зависимость наблюдается в растворах тех же привитых сополимеров в смеси ацетон — вода.

Исследование влияния температуры на свойства растворов показало, что характер течения в узком интервале температур 20—40° не меняется. При повышении температуры кривые перемещаются в область повышенных градиентов скоростей (см. рис. 1, б).

С увеличением молекулярного веса привитых цепей и соответственно уменьшением числа цепей вязкость растворов увеличивается. Несмотря на одинаковый состав, а следовательно и молекулярный вес исследуемых привитых сополимеров, максимальная ньютоновская вязкость эквиконцентрированных растворов в ДМФ для сополимеров с молекулярным весом привитой

Таблица 1
Влияние молекулярного веса привитой цепи на реологические свойства 15%-ных растворов привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК в ДМФ

Образец, №	Полимер	Состав, вес. %	Мол. вес привитых цепей	$[\eta]_{25^\circ}$ при 25° в ДМФ	Темпера-тура, °C	η_0	$\tau = 100 \text{ дин}/\text{см}^2$			$\tau = 32000 \text{ дин}/\text{см}^2$		
							E_0	n	η_0/η	E_k	n	η_0/η
1	Исходный ВАЦ	100	0	—	2,0	20	104,00	6,72	1,08	100,00	6,60	1,06
						30	69,40	1,08	68,40	47,00	1,06	1,06
2	ГомоВАЦ	100	0	—	1,5	40	47,80	1,08	47,00	41,69	5,36	46,77
						20	41,69	1,01	33,11	22,39	1,09	19,95
3	Привитый сополимер ВАЦ — ПМАК	38	62	800 000	4,1	30	33,14	5,36	1,00	288,00	4,77	1,19
						40	22,39	1,00	234,00	1,10	1,80	15,85
4	То же	37	63	200 000	2,85	20	323,00	5,19	1,10	166,00	4,77	1,09
						30	257,00	4,40	1,10	10,47	5,95	11,22
5	» »	37	63	100 000	2,6	20	177,80	6,35	1,12	17,78	1,80	1,80
						30	19,95	1,10	10,47	8,91	1,80	7,94
						40	10,96	9,55	1,10	8,91	5,95	6,32
						20	13,80	5,60	1,04	11,22	5,00	4,73
						30	9,50	7,20	1,04	8,48	6,30	4,36
						40	7,20	4,04	1,04	6,31	1,14	4,16
											1,14	3,38

ПМАК — 100 000 и 200 000 в 2—3 раза ниже ВАЦ (табл. 1, образец 2), не вступившей в реакцию привитой сополимеризации (молекулярный вес ВАЦ близок к молекулярному весу основной цепи привитого сополимера) и в 15—30 раз ниже вязкости раствора привитого сополимера с молекулярным весом ПМАК 800 000. Вязкость растворов привитых сополимеров в

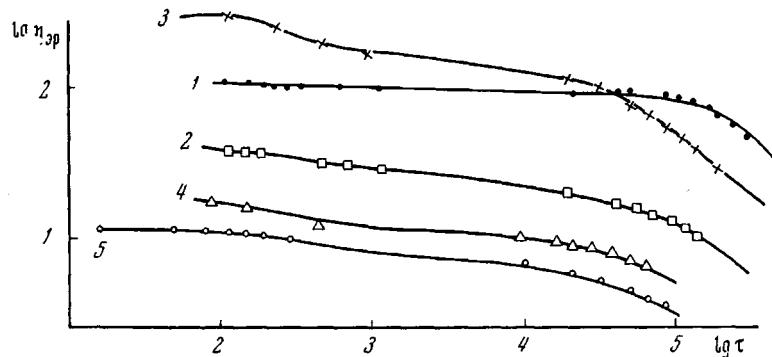


Рис. 2. Зависимость вязкости растворов полимеров от напряжения сдвига при 20° (цифры у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

смеси ацетон — вода также значительно увеличивается с увеличением молекулярного веса привитой цепи. Этот факт необходимо учитывать при разработке технологических параметров переработки привитых сополимеров.

Таблица 2

Влияние молекулярного веса привитой цепи на свойства 15%-ных растворов привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК в смеси ацетон — вода (90 : 10)

Образец, №	Полимер *	Мол. вес привитой цепи	[η] при 25° в растворе ацетон — вода (90 : 10)	Температура, °C	η_0	E_0	$\tau = 100 \text{ дин}/\text{см}^2$		
							n	$\eta_{\text{эфф}}$	E_k
1	исх. ВАЦ	—	1,67	20	238,0	12,25	1,04	220,0	10,17
				30	177,0		1,04	131,0	
				40	74,13		1,02	70,69	
2	гомо ВАЦ	—	1,05	20	8,51	8,51	1,01	6,43	6,64
				30	5,01		1,00	4,46	
				40	3,31		1,00	3,09	
3	Привитой сополимер ВАЦ — ПМАК	800 000	3,58	20	501,20	8,51	1,08	415,0	6,23
				30	208,00			234,0	
				40	195,00			190,5	
4	То же	200 000	2,75	20	28,14	2,7	1,05	24,63	5,40
				30	23,44			19,48	
				40	20,80			14,12	
5	» »	100 000	2,53	20	6,013	1,66	1,02	5,62	4,70
				30	5,49			4,46	
				40	5,01			3,31	

* Состав полимеров см. табл. 1.

Зависимость вязкости эквивалентных растворов исследуемых полимеров от напряжения сдвига приведена на рис. 2. Из этих данных видно, что в области изменения напряжения сдвига от 100 до $10^3 \text{ дин}/\text{см}^2$ независимо от длины привитой цепи вязкость изменяется незначительно. Однако при дальнейшем повышении τ характер изменения $\eta_{\text{эфф}}$ в области $\tau = 10^4—10^5 \text{ дин}/\text{см}^2$ зависит от молекулярного веса привитых цепей. Чем

больше молекулярный вес привитой цепи, тем значительнее сказывается повышение напряжения сдвига. Так, если при $\tau = 100 \text{ дин}/\text{см}^2$ η_{eff} раствора привитого сополимера с молекулярным весом привитой цепи 800 000 в 2 раза больше η_{eff} раствора ВАЦ, то при $\tau = 32 000 \text{ дин}/\text{см}^2$ η_{eff} этих растворов примерно одинаковы, а при $\tau = 100 000 \text{ дин}/\text{см}^2$, η_{eff} при-

Таблица 3

Зависимость T_c от состава продуктов привитой сополимеризации

Образец, №	Полимер	Состав продуктов привитой сополимеризации, %			T_c , °C
		исходный полимер	привитой сополимер	гомополимер	
1	Продукт привитой сополимеризации Ц — ПС	28,2	32,6	39,2	117
2	То же	33,0	38,6	28,4	122
3	» »	37,3	43,5	19,2	129
4	» »	44,4	51,7	3,9	137
5	» »	46,1	53,9	—	143
6	» »	35,9	64,1	—	134
7	» »	21,8	78,2	—	132
8	» »	7,8	92,2	—	129
9	ПС	—	—	100	81
10	Ц — ПС	—	100	—	125
11 *	Продукт привитой сополимеризации ВАЦ — ПМАК	54,5	45,5	—	128
12 *	То же	84,9	15,1	—	124
13 *	» »	92,4	7,6	—	123
14 *	ВАЦ	100	—	—	122

* Исследовали образцы, пластифицированные цитамоль (10% от веса полимера).

Причина. Состав привитых сополимеров Ц — ПС — 57,6% Ц; мол. вес привитого ПС — 157 600; состав привитого сополимера ВАЦ — ПМАК — 37,0% ВАЦ; мол. вес привитой ПМАК 200 000.

витого сополимера ниже аналогичного значения ВАЦ. Величина напряжения сдвига τ' , при котором наблюдается резкое снижение вязкости раствора, уменьшается при увеличении длины цепи (рис. 2). Так, например, для растворов в ДМФ значения τ' в зависимости от длины цепи следующие:

Мол. вес ПМАК	100 000	200 000	800 000
τ , $\text{дин}/\text{см}^2$	56 000	31 000	17 000

Приведенные закономерности, вероятно, объясняются микрогетерогенностью привитых сополимеров, основная и привитые цепи которых несовместимы. В растворе компоненты, составляющие привитой сополимер, стремятся к расслоению. Макрорасслоению системы препятствует наличие химической связи между ВАЦ и ПМАК. Увеличение молекулярного веса основной или привитой цепей, по-видимому, вызывает увеличение размера структурных элементов и, следовательно, возрастание вязкости и степень структурирования системы. Однако, образующиеся в растворах привитых сополимеров с большей длиной привитой ПМАК надмолекулярные образования более лабильны. Этот вывод подтверждается приведенными значениями E_0 и τ' .

Влияние количества гомополимеров на термомеханические свойства привитых сополимеров. Зависимость деформации от температуры для продуктов привитой сополимеризации Ц — ПС и ВАЦ — ПМАК, отличающихся содержанием гомополимеров, приведена на рис. 3. Состав исследуемых продуктов и соответствующие им T_c показаны в табл. 3.

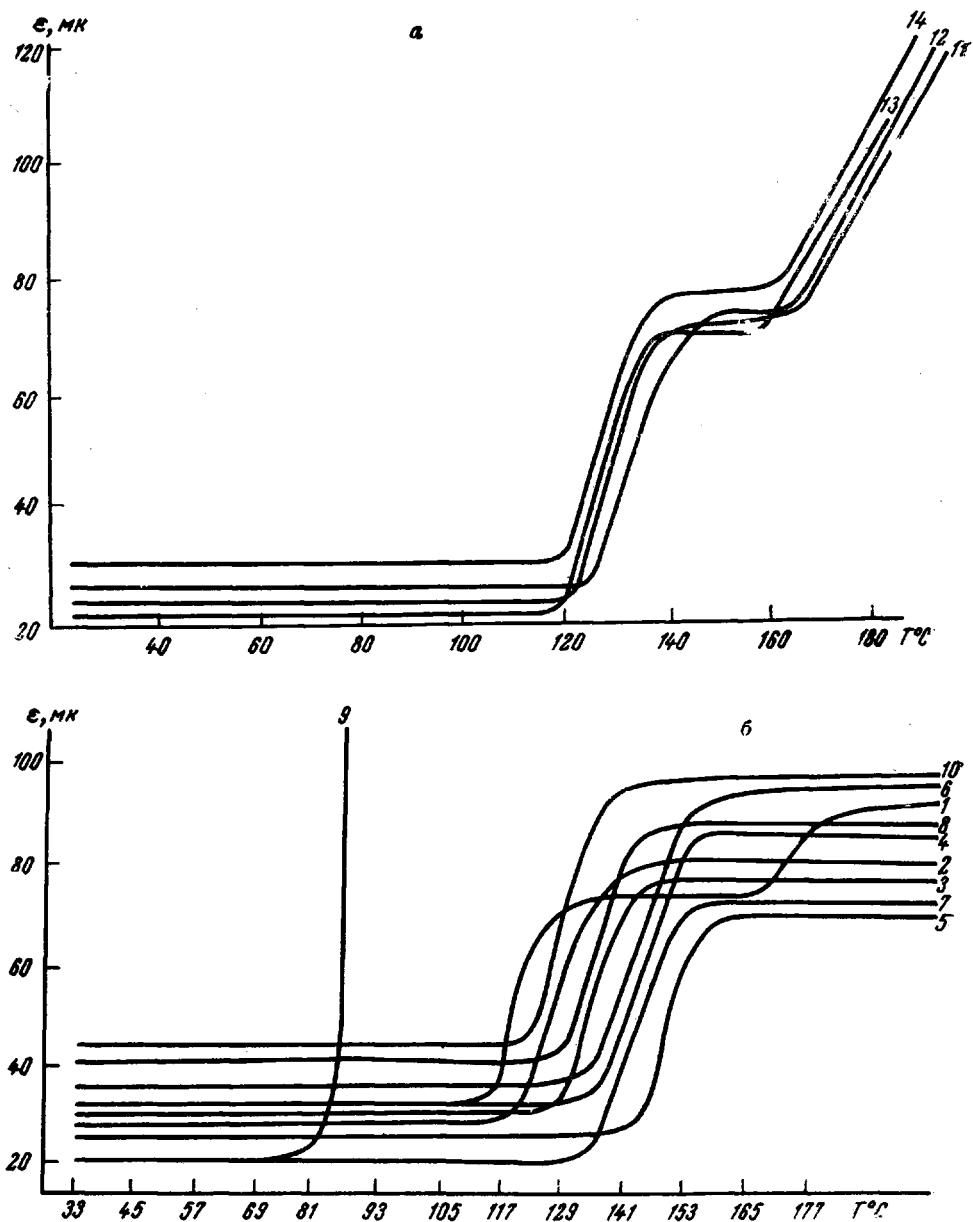


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры для продуктов привитой сополимеризации Ц — ПС (а — верхний рисунок) и ВАЦ — ПМАК (б — нижний рисунок). Цифры у кривых соответствуют номерам в табл. 3

Из приведенных на рис. 3 и табл. 3 данных следует, что увеличение содержания жестких компонентов (Ц, ВАЦ — ПМАК) в продукте привитой сополимеризации повышает, а более гибких снижает T_c .

Пластификация Ц является суммарным процессом пластифицирующего влияния привитого сополимера и гомо ПС. Привитой сополимер можно рассматривать как пластификатор целлюлозы, а гомо ПС — как пластификатор продукта привитой сополимеризации, состоящего из смеси целлюлозы и ее привитого сополимера. На рис. 4 приведена зависимость T_c от количества введенного пластификатора.

По зависимости T_c от состава смеси полимеров можно сделать вывод о совместимости компонентов [7]. Приведенные на рис. 4 данные показывают, что привитой сополимер Ц — ПС ограниченно совмещается с целлюлозой (при экстраполяции на нулевое содержание пластификатора получаем явно заниженное значение T_c целлюлозы). ПС совмещается с продуктом привитой сополимеризации, состоящим из смеси Ц и привитого сополимера, во всем интервале составов. Следовательно, введение в смесь двух несовместимых полимеров (Ц и ПС) их привитого сополимера позволяет реализовать совместимость исходных компонентов.

Влияние длины привитой цепи на термомеханические свойства привитых сополимеров. Данные о зависимости деформации от температуры для привитых сополимеров Ц — ПС и ВАЦ — ПМАК, отличающихся длиной привитой цепи, приведены на рис. 5. Для исследования использовали привитые сополимеры, не содержащие гомополимеров. Данные о составе, строении и T_c исследуемых продуктов приведены в табл. 4.

Из приведенных в табл. 4 данных, видно, что нет четкой зависимости между T_c и составом привитого сополимера. Приблизительно одинаковое снижение T_c достигается при содержании в привитом сополимере 44% ПС с мол. весом 107 000 или 14,0% ПС с мол. весом 26 100 (ср. образцы 3 и 4). При одинаковом содержании ПС в привитом сополимере уменьшение молекулярного веса привитой цепи приводит к понижению T_c (ср. образцы 1 и 2 или 5 и 6). Аналогичные закономерности наблюдаются и для при-

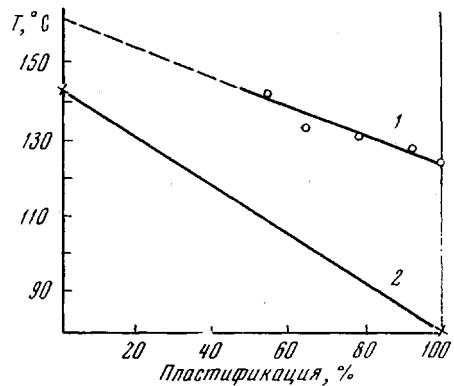


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования (T_c) от количества введенного пластификатора:

1 — пластификация целлюлозы привитым сополимером; 2 — пластификация смеси целлюлозы и привитого сополимера полистиролом

Таблица 4

Влияние длины привитой цепи на T_c привитых сополимеров

Образец, №	Полимер	Состав, %		Мол. вес привитого полимера	Число привитых цепей на 1000 звеньев основного полимера	T_c , °C
		основная цепь	привитая цепь			
1	Ц — ПС	60,0	40,0	158 000	0,683	126
2	Ц — ПС	60,0	40,0	74 150	1,46	102
3	Ц — ПС	56,0	44,0	107 000	1,04	112
4	Ц — ПС	85,8	14,2	26 100	1,02	114
5	Ц — ПС	74,8	25,2	7 800	7,1	104
6	Ц — ПС	72,9	27,1	4 150	14,5	96
7	ПС	—	100,0	158 000	—	81
8 *	ВАЦ — ПМАК	38,0	62,0	800 000	0,645	141
9 *	ВАЦ — ПМАК	37,0	63,0	200 000	2,7	132
10 *	ВАЦ — ПМАК	37,0	63,0	100 000	5,4	126
11 *	ВАЦ	100	0,0	—	—	123

* Исследовали образцы, пластифицированные цитамоль (10% от веса полимера).

вивитых сополимеров ВАЦ — ПМАК. На влияние молекулярного веса привитых цепей указывалось в работах [8, 9], однако исследованные продукты были недостаточно полно охарактеризованы.

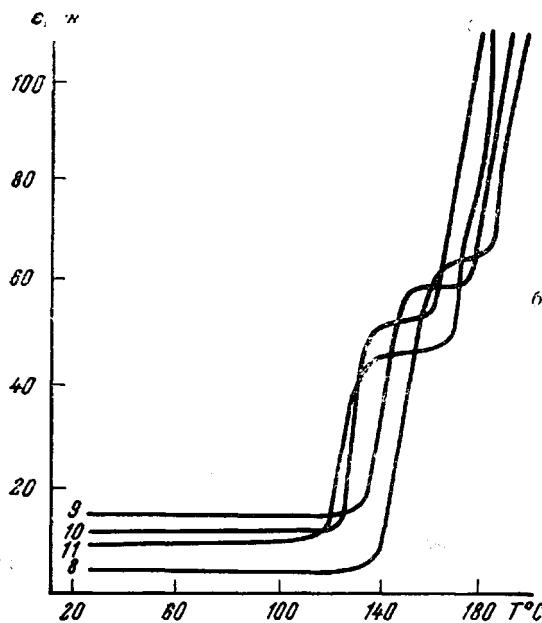
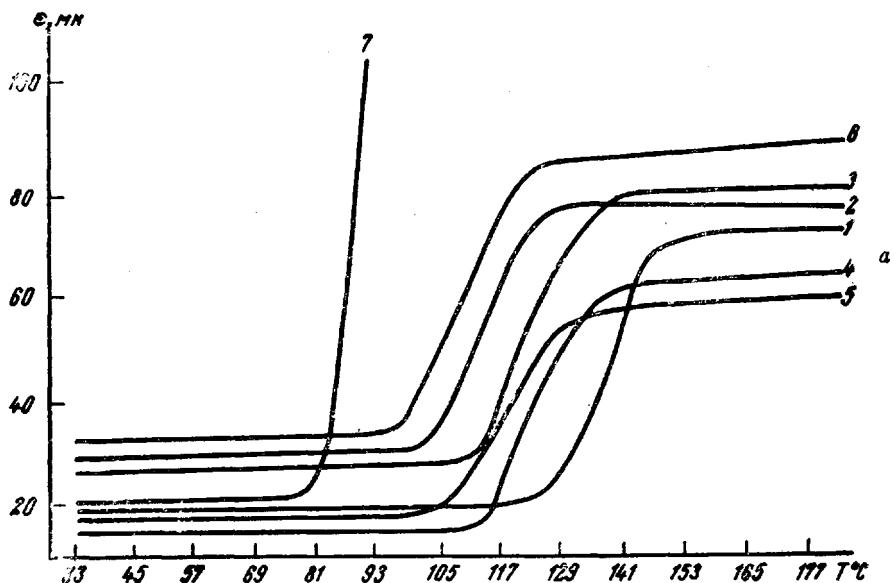


Рис. 5. Зависимость деформации от температуры для привитых сополимеров Ц — ПС (а — верхний рисунок) и ВАЦ — ПМАК (б — нижний рисунок). Цифры у кривых соответствуют номерам образцов табл. 4

По-видимому, T_c определяется числом привитых цепей (рис. 6), причем T_c сначала уменьшается с возрастанием числа привитых цепей, а затем перестает зависеть от этого показателя. Такая закономерность становится понятной, если учесть, что привитая сополимеризация протекает на надмолекулярном уровне (исследованные привитые сополимеры состоят из несовместимых компонентов). Влияние длины привитой цепи на T_c , по-видимому, связано с микрогетерогенностью привитого сополимера, состоящего из несовместимых компонентов, причем микрогетерогенность

системы, определяющая при прочих равных условиях, размеры и подвижность структурных элементов, возрастает с увеличением молекулярного веса привитой цепи.

Физико-механические свойства пленок из привитых сополимеров ВАЦ — ПМАК. Результаты исследования механических свойств пленок суммированы в табл. 5.

Сравнение свойств пленок из ВАЦ и его привитых сополимеров позволяет сделать следующие выводы: 1) прочность на разрыв и удлинение пленок, полученных из привитых сополимеров, практически не зависит от длины цепи привитой ПМАК; 2) удельное сопротивление пленок из привитых сополимеров снижается по сравнению с исходной ВАЦ в 20—22 раза. Этот факт объясняется тем, что такой показатель, как удельное сопротивление, определяется химической природой полимера. В данном случае прививка ПМАК приводит к значительному возрастанию количества полярных ионогенных групп в привитом сополимере, что и ведет к уменьшению удельного сопротивления. Молекулярный вес привитой цепи не оказывает влияния на этот показатель; 3) наиболее отчетливо влияние молекулярного веса на свойства привитых сополимеров проявляется на двух наиболее важных показателях: устойчивости к перегибу и

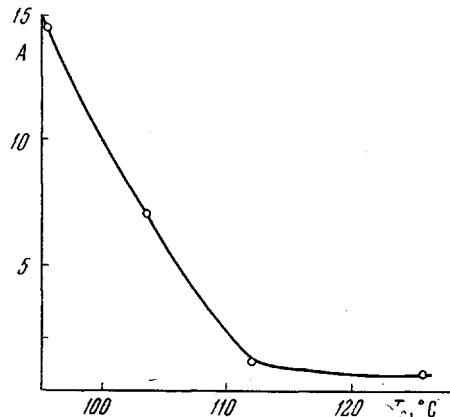


Рис. 6. Зависимость T_c от числа привитых цепей для привитых сополимеров Ц — ПС. А — число цепей на 1000 элементарных звеньев исходного полимера

Таблица 5

Влияние длины привитой цепи на некоторые свойства пластифицированных пленок *

Образец, №	Прочность на разрыв, кг/см ²	Удлинение при разрыве, %	Прочность на удар, кгс·см/см ²	Число двойных изгибов	Удельное сопротивление, ом·см/10 ⁻¹⁵
1	8,85	22,9	119,3	72	217
2	6,04	18,03	86,9	47	214
3	6,47	17,33	71,2	181	11,7
4	6,53	18,49	65,7	228	10,3
5	7,12	20,24	46,4	461	8,9

* Характеристику образцов см. в табл. 1.

прочности на удар. При уменьшении молекулярного веса привитой ПМАК наблюдается значительное повышение устойчивости пленок к двойным изгибам и некоторое уменьшение прочности на удар.

Выводы

1. Исследовано влияние молекулярного веса привитой цепи и гомополимера на свойства привитых сополимеров вторичного ацетата с полиметакриловой кислотой и целлюлозы с полистиролом (ВАЦ — ПМАК и Ц — ПС).

2. Показано, что вязкость и степень структурирования эквивалентных растворов ВАЦ — ПМАК возрастает с увеличением молекулярного веса привитой цепи.

3. Изменением содержания компонентов в продукте привитой сополимеризации удается регулировать их T_c .

4. Показано, что T_c определяется числом привитых цепей.

5. Длина привитой цепи оказывает существенное влияние на физико-механические свойства пленок из ВАЦ — ПМАК, особенно на устойчивость к двойным перегибам и прочность на удар.

6. Полученные результаты объяснены с точки зрения влияния молекуларного веса привитой цепи на микрогетерогенность системы.

Московский текстильный институт

Поступила в редакцию

25 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. Е. Ложкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 672, 1967.
2. Б. П. Морин, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 4, 1967.
3. Н. Н. Дружинина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 12, 696, 1967.
4. J. Kabayashi, J. Polymer Sci., 51, 155, 359, 1961.
5. М. П. Валорович, Заводск. лаб., 11, 831, 1945.
6. H. Umstetter, Einführung in der Viskositätsmetric und Rheometric, Berlin, 1952.
7. П. В. Коэлов, Тезисы доклада на XVI конференции по высокомолекулярным соединениям, Рига, 1965.
8. А. А. Мовсун-Заде, Е. С. Горяинова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 1340, 1964.
9. П. Лебель, В. Жоб, Химия и технология полимеров, 1964, № 4, 35.

EFFECT OF LENGTH OF GRAFTED CHAIN

[AND OF HOMOPOLYMER ON BEHAVIOR OF GRAFT-COPOLYMER

N. N. Druzhinina, M. P. Pen'kova, R. M. Livshits, Z. A. Rogovin

Summary

Effect of molecular weight of grafted and homopolymer chains on behavior of copolymers of secondary acetylcellulose (SAC) with polymethacrylic acid (PMAA) and of cellulose (C) with Polystyrene (PS) is discussed. Viscosity and structuration of equiconcentrated SAC — PMMA solutions grows with molecular weight of the grafted chain. Glass-temperature can be regulated by number of grafted chains. Length of grafted chains considerably influences physico-mechanical properties of SAC — PMAA films such as resistance to double bends and shock-resistance in particular. The results have been explained in terms of effect of molecular weight of grafted chain on microheterogeneity of the system.
