

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 2

1968

УДК 678(742+744)-13:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Н. Н. Ларин, С. А. Ташмухамедов, Ю. Т. Ташпулатов,
Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*

Привитая сополимеризация в последнее время получила широкое применение для улучшения свойств как синтетических, так и природных полимеров. Прививка различных мономеров к полипропилену дает возможность широко модифицировать его свойства в желаемом направлении и расширяет область его применения [1—4].

Наряду с химическими методами синтеза привитых сополимеров в последнее время широко применяется также радиационно-химический метод модификации полимеров. Этим методом были синтезированы привитые сополимеры полипропилена с акриловой кислотой и метилметакрилатом [6] и показано, что скорость, прививки акриловой кислоты к полипропилену растет с увеличением дозы облучения до некоторого предела.

Выход и состав сополимеров ИПП с ВА, полученных в массе и в присутствии растворителей при мощности облучения 50 р/сек

Доза облучения, Mr	Соотношение полимер—мономер в исходной смеси	Выход привитого сополимера, %	Состав привитого сополимера, %	
			ИПП	ПВА
0,5	1 : 2	34,4	92,2	7,8
1,0	1 : 2	48,5	68,6	31,4
2,0	1 : 2	50,5	65,4	34,6
3,0	1 : 2	51,4	64,9	35,1
0,5	1 : 2 *	34,1	87,9	12,1
1,0	1 : 2	42,5	78,5	21,5
2,0	1 : 2	44,4	75,0	25,0
3,0	1 : 2	46,7	71,4	28,6
0,5	1 : 2 **	33,8	93,5	6,5
1,0	1 : 2	34,5	92,2	7,8
2,0	1 : 2	35,3	91,3	8,7
3,0	1 : 2	36,7	90,9	9,1

* В присутствии CH_3OH . ** В присутствии CCl_4 .

тической фракций. ИПП извлекали по описанной методике [7] и использовали для получения привитых сополимеров методом одновременного облучения смеси полимера с мономером в отсутствие или присутствии растворителей (CH_3OH и CCl_4). Облучение проводили в вакууме (10^{-4} мм) в стеклянных ампулах при мощности γ -излучения Co^{60} в 50 р/сек и общей дозе от 0,5 до 3,0 Mr.

Цель данной работы — получение привитых сополимеров изотактического полипропилена (ИПП) с винилацетатом (ВА) и метакриловой кислотой (МАК), исследование их ИК-спектров и выяснение влияния растворителя на процесс сополимеризации вышеуказанных продуктов под действием γ -излучения.

Экспериментальная часть

ВА очищали от ингибиторов перегонкой при 72—73°, n_{D}^{18} 1,3940; d_4^{30} 0,9089.

Применяемый нами полипропилен представлял собой смесь атактической и изотактической фракций.

Гомополимеры ВА и МАК отделяли от привитого сополимера экстракцией метанолом. Выход и состав привитого сополимера ИПП с ВА приведены в таблице. Как видно, по мере увеличения дозы облучения выход привитого сополимера увеличивается. Однако в случае присутствия CCl_4 выход привитого сополимера ниже, чем в присутствии метанола или полученного в массе, что объясняется малым содержанием привитого поливинилацетата (ПВА) в сополимере. Это наглядно видно из результатов состава сополимера, где содержание ПВА увеличивается незначительно с увеличением дозы облучения. Содержание ПВА в привитом сополимере имеет наибольшее значение в случае облучения смеси полимера с мономером без растворителя. При сополимеризации ИПП с МАК присутствие метанола не оказывается на выходе привитого сополимера даже при общей дозе облучения 5 Mr.

ИК-спектр снимали на двулучевом ИК-спектрофотометре UR-10. Относительная ошибка в измерении полос поглощения составляла $\sim 10\%$. Образцы для получения спектров готовили по методу прессования с KBr.

Результаты и их обсуждение

ИК-спектр снимали на двулучевом ИК-спектрофотометре UR-10. Относительная ошибка в измерении полос поглощения составляла $\sim 10\%$. Образцы для получения спектров готовили по методу прессования с KBr.

На рис. 1 приведены ИК-спектры привитых сополимеров, полученных в массе, в зависимости от дозы облучения.

Прививку проводили при дозах радиации 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 Mr. Дальнейшее увеличение дозы облучения не играет роли в процессе сополимеризации, так как при больших дозах радиации преобладает гомополимеризация ВА. ИК-спектры подтверждают образование сополимера. Наличие в спектрах привитых сополимеров полос поглощения при частотах 1745, 1250, 1025 и 605 cm^{-1} свидетельствует о присутствии ПВА звеньев в сополимере, причем интенсивность вышеуказанных полос поглощения увеличивается с увеличением дозы облучения до некоторого предела.

Некоторые авторы [8], исследуя изменения структуры и физико-механических свойств модифицированных пропиленовых волокон, показали, что в результате прививки поликарилонитрила и поливинилацетата уменьшается степень кристалличности и снижаются механические показатели волокна. Однако при радиационной прививке ВА к ИПП кристалличность основного полимера не меняется. Наличие полос поглощения при $1000, 900, 842$ и 810 cm^{-1} в привитом сополимере свидетельствует о том, что облучение ИПП дозой до 3 Mr не оказывает влияния на его степень кристалличности.

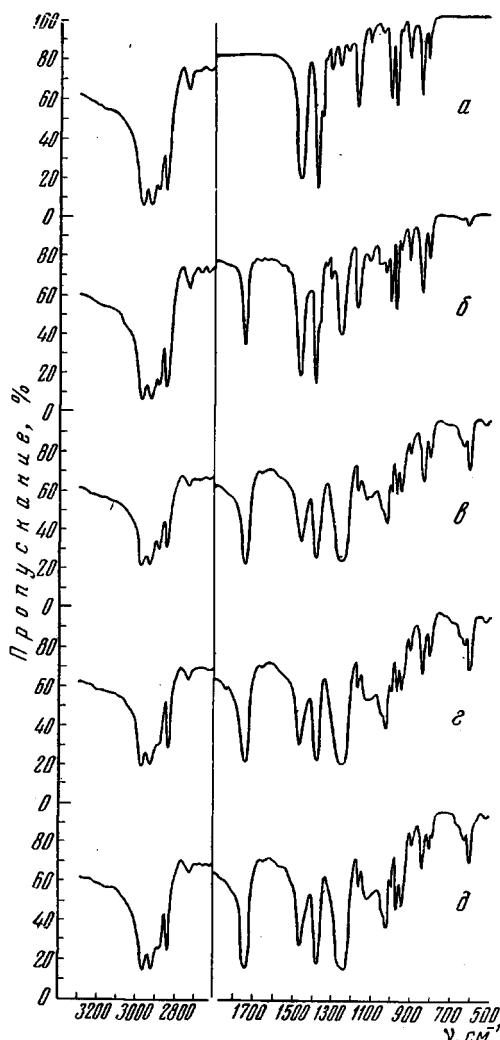


Рис. 1. ИК-спектры поглощения сополимеров ИПП с ВА:

a — исходный ИПП; сополимеры, полученные при дозах облучения: *b* — 0,5, *c* — 1,0, *d* — 2,0 и *e* — 3,0 Mr

Луонгом [5] с помощью метода ИК-спектроскопии, было проведено исследование влияния температуры на характер изменения некоторых полос поглощения полипропилена. Автором установлено, что с увеличением температуры в ИК-спектре ИПП полоса поглощения при 1168 см^{-1} смещается до 1156 см^{-1} , а поглощение в области 995 см^{-1} вообще исчезает, и при температуре 180° кристаллический ИПП полностью переходит в аморфный. Окисление же полипропилена протекает с образованием карбоксильной группы, что доказывается наличием в ИК-спектре продукта окисления полипропилена интенсивного поглощения в областях 3400 и $1750-1700 \text{ см}^{-1}$.

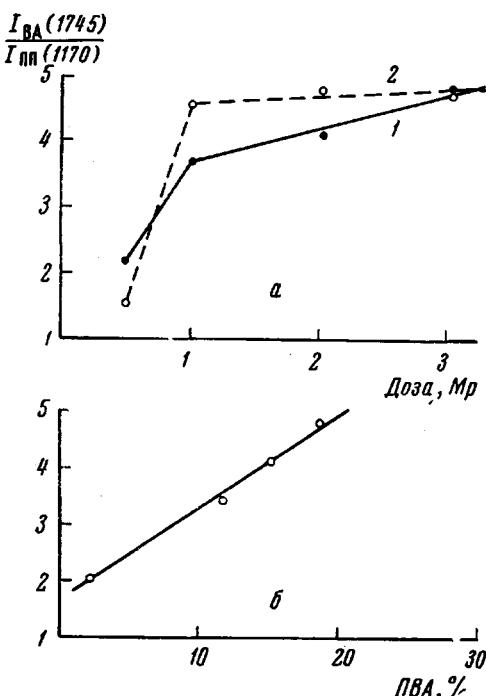


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивностей полос поглощения 1745 см^{-1} (ВА) и 1170 см^{-1} (ПП) от дозы облучения:
а — в присутствии метанола (1) и в отсутствие растворителя (2); б — от содержания ПВА в сополимере

метанола в смеси дает более плавное увеличение, чем в отсутствие растворителя. Для получения привитого сополимера ИПП с ВА в массе достаточно облучения 2 Mr. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к частичной деструкции привитого полимера, в то время как присутствие метанола, по-видимому, исключает процесс деструкции. Зависимость отношения вышеуказанных полос поглощения от содержания ПВА, определенного химическим методом, дает возможность количественного определения процентного содержания ПВА в сополимере по ИК-спектрам (рис. 2, б). В ИК-спектрах сополимеров ИПП с ВА, полученных в присутствии CCl_4 , с ростом дозы облучения наблюдается увеличение интенсивности поглощения в области валентных колебаний гидроксильных групп ($3600-3200 \text{ см}^{-1}$), участвующих в образовании водородных связей. По-видимому, под действием радиации происходит взаимодействие полипропилена с гидроксильным радикалом, наличие которого может быть объяснено присутствием воды в CCl_4 . Возможность образования гидроксильного радикала и влияние его на процесс сополимеризации было замечено авторами [9]. Вероятно наличием гидроксильного радикала можно объяснить незначительное увеличение содержания ПВА в процессе прививки, как это видно из таблицы.

В нашем случае поглощение в области 3400 см^{-1} отсутствует, и все полосы поглощения полипропилена в сополимере сохраняют значения своих частот, следовательно, сохраняется неизменным и изотактическое строение основного полимера в сополимере.

ИК-спектры сополимеров ИПП с ВА, полученных под действием γ -излучения в присутствии метанола, аналогичны ИК-спектрам сополимеров, полученных в масле. Как и в случае рис. 1, с увеличением дозы облучения увеличивается интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям эфирных групп ПВА.

Увеличение содержания ПВА в сополимере с увеличением общей дозы облучения видно из соотношения интенсивностей полос поглощения 1745 и 1170 см^{-1} , определенных методом базовой линии (рис. 2, а). Как видно из рисунка, присутствие

В ИК-спектрах сополимеров ИПП с МАК (рис. 3), полученных в мас-се и в присутствии метанола при облучении смеси исходных продуктов, наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 3600 — 3200, 1725, 1170 cm^{-1} , относящиеся к карбоксильным группам полиметакриловой кислоты. Наличие серии полос поглощения в области 3100 — 2700 cm^{-1} , а также 13800, 1000, 978 и 842 cm^{-1} , свидетельствует о сохранении изотактического строения полипропилена в привитом сополимере.

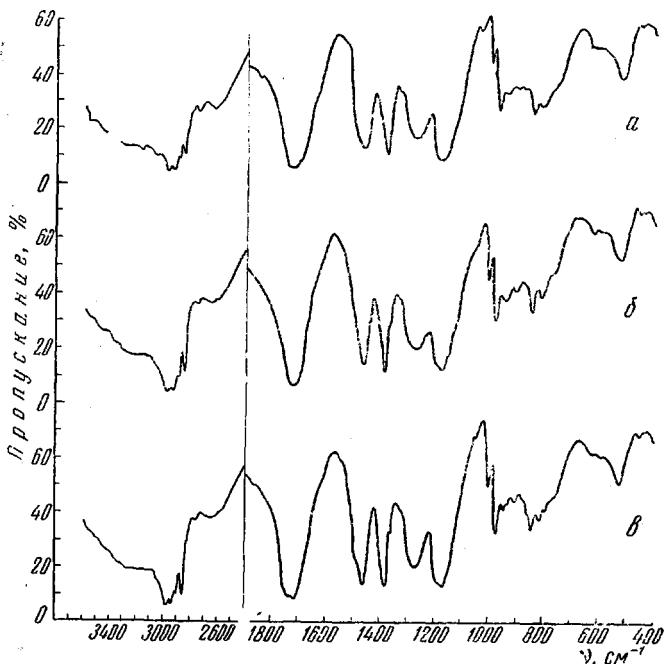


Рис. 3. ИК-спектры поглощения сополимеров ИПП с МАК, полученные при дозах облучения:
а — 1,0; б — 4,0 Mr в массе и в — 4,0 Mr в присутствии метанола

Однако в составе сополимера превалирует полиметакриловая кислота даже при действии радиации в 1 Mr и дальнейших изменений в ИК-спектрах сополимеров не наблюдается до дозы облучения в 3 Mr. Начиная с 4 Mr, в ИК-спектрах сополимеров ИПП с МАК уменьшается интенсивность полос поглощения в области 1725, 1270 и 1170 cm^{-1} и увеличивается поглощение в области 1380, 1000, 978 и 842 cm^{-1} . Данное перераспределение интенсивностей полос поглощения может быть объяснено тем, что общая доза облучения более 3 Mr оказывает деструктирующее действие на полиметакриловую кислоту, в результате чего содержание последней в сополимере уменьшается, причем присутствие метанола не снижает деструктирующего действия радиации на полиметакриловую кислоту в сополимере.

Ранее некоторыми авторами [9] было установлено, что водные растворы полиметакриловой кислоты после облучения их γ -лучами в присутствии воздуха значительно снижают свою вязкость, что связано с деструкцией макромолекул без образования поперечных связей. В отсутствии кислорода γ -лучи не вызывают уменьшения вязкости растворов полиметакриловой кислоты. Миллером с сотр. было установлено, что твердая полиметакриловая кислота под действием радиации преимущественно подвергается деструкции.

Этим и объясняется, что с увеличением дозы облучения уменьшается интенсивность полос поглощения, характерных для полиметакриловой кислоты в ИК-спектрах вышеупомянутых образцов.

Выводы

1. ИК-спектры подтверждают образование сополимеров изотактического полипропилена с винилацетатом и метакриловой кислотой, причем с увеличением дозы облучения увеличивается содержание привитого полимера до некоторого предела.

2. При высоких дозах облучения привитая часть сополимера подвергается деструкции, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для привитого полимера.

3. Показано, что присутствие метанола в реакционной смеси изменяет соотношение компонентов в сополимере, и зависимость отношения $I_{\text{VA}}(1745) / I_{\text{ПП}}(1170)$ от дозы облучения имеет более плавный ход, чем без растворителя.

4. Показана возможность использования ИК-спектроскопии для количественного определения содержания поливинилацетата в его привитых сополимерах.

Научно-исследовательский институт химии
и технологии хлопковой целлюлозы
Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
15 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, И. Э. Шапиро, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 4, 531, 1958.
2. A. Chapiro, J. Polymer Sci., 29, 321, 1958.
3. G. Natta, F. Beati, F. Severini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
4. У Жун-жуй, Х. А. Стасюк, Н. Д. Розенблум, Л. Л. Кочергинская, А. А. Конкин, З. А. Роговий, Химич. волокна, 1963, № 5, 12.
5. J. P. Luongo, J. Appl. Polymer Sci., 3, 302, 1960.
6. L. Oderg, F. Geleji, Radiat. Chemistry, Budapest. Hung Acad. Sci., 1964, 225.
7. А. В. Тепчинев, Б. А. Крайцель, Полиолефины — новые синтетические материалы, Изд-во АН СССР, 1963.
8. У Жун-жуй, А. А. Конкин, З. А. Роговий, Химич. волокна, 1964, № 6, 14.
9. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 157.

STUDY OF GRAFT-COPOLYMERS OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE WITH VINYLACETATE AND METHACRYLIC ACID BY INFRARED SPECTROSCOPY

*P. P. Larin, S. A. Tashmukhamedov, Yu. T. Tashpulatov,
R. S. Tillaev, Kh. U. Usmanov*

Summary

Infrared spectra of copolymers of isotactic polypropylene with vinylacetate and methacrylic acid in dependence on dose of γ -irradiation have been studied. Radiation grafting and solvent do not effect isotacticity of the main polymer. Increase of irradiation dose brings degradation of the grafted polymers that follows from decrease of the bands of grafted polymer.
