

УДК 678.01:53:661.728-13

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПРИВИТЫХ ЦЕПЕЙ  
В ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
МЕТОДОМ СКОРОСТНОЙ СЕДИМЕНТАЦИИ \*

А. А. Гулина, В. Г. Алдошин, А. Ф. Смирнов,  
Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, С. Я. Френкель

На свойства привитых сополимеров оказывает влияние не только количество привитого полимера, число и молекулярный вес привитых цепей, но и, по-видимому, молекулярновесовое распределение (МВР) привитых цепей. Определение МВР представляет интерес также и для более детальной характеристики полученных продуктов. Кроме того, МВР привитых цепей может дать дополнительную информацию о механизме привитой copолимеризации. Поэтому мы считали целесообразным провести исследование МВР целлюлозы и привитого полимера в привитых сополимерах целлюлозы.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали продукты привитой copолимеризации целлюлозы (вискозное штапельное волокно) с полиакрилонитрилом (ПАН) и полиметилметакрилатом (ПММА), применяемые для изготовления ряда текстильных изделий. Синтез привитых сополимеров осуществлялся на окислительно-восстановительной системе целлюлоза —  $\text{Fe}^{+2}$  —  $\text{H}_2\text{O}_2$  [1, 2]. Привитую copолимеризацию проводили в водном растворе, в водной эмульсии мономера или с использованием паров мономера. Привитые цепи ПАН и ПММА выделяли путем ацидолиза целлюлозы в продукте привитой copолимеризации [1]. Поскольку выделение привитых цепей без деструкции макромолекул целлюлозы не представляется возможным, для характеристики коэффициента полимеризации КП и полидисперсности целлюлозы, входящей в состав привитого сополимера, использовали находящуюся в сополимере целлюлозу, не вошедшую в реакцию прививки. Выделение целлюлозы (в виде ее нитратов) осуществляли экстракцией ацетоном продукта привитой copолимеризации целлюлозы и полиакрилонитрила [1], подвергнутого нитрованию. Характеристика использованных продуктов приведена в таблице 1.

Изучение МВР проводили скоростной седиментацией в ультрацентрифуге Г-110 (Венгрия), снабженной оптической системой Фильпата — Свенссона с фазоконтрастной пластинкой [4]. Опыты по седиментации ПАН проводили в  $\theta$ -растворитиле диметилформамид: метанол = 83 : 7 при  $20^\circ$ , скорость вращения ротора ультрацентрифуги 50 000 об./мин, концентрация раствора 0,2%. В этих условиях концентрационные эффекты еще не полностью исключены, но при расчетах МВР уже можно пользоваться «линейным приближением», т. е. градуировать параметры в формуле [4].

$$S = K_s M^{1-b} \quad (2)$$

по значениям  $S$  при (данной) конечной концентрации и независимо определенным  $M$  [5].

Полученные седиментационные диаграммы  $q_w(x)$  при четырех различных временах ( $t$ ) преобразовывали в функции распределения по коэффициентам седимента-

\* 262-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

ции  $q_m(S)$  при замене координат по формулам [4].

$$\left. \begin{aligned} S &= \frac{\ln x/x_0}{\omega^2 t} \\ q_w(S) &= q_w(x) (x/x_0)^2 \omega^2 x t \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где  $x$  — расстояние от оси вращения (см),  $x_0$  — координата мениска,  $\omega$  — угловая скорость.

Полученные функции  $q_w(S) = \frac{dw}{dS}$  нормировали таким образом, чтобы

$$\int_0^\infty q_w(S) dS = 1.$$

Для исключения влияния диффузии использовали метод Гостинга [7], сводящийся к тому, что графики нормированных функций  $q_w(S)$  при четырех значениях врем-

Характеристика использованных продуктов

Таблица 1

Условия привитой сополимеризации*	Конверсия мономера, %	Количество привитого полимера, % от веса целлюлозы	КП ** привитых цепей	КП *** не вошедших в реакцию целлюлозы	Число привитых цепей на 1000 элементарных звеньев исходной целлюлозы
7%-ный водный раствор АН, $[H_2O_2] = 0,003\%$ , время 2 часа	34,8	122	2700	300	1,37
То же, $[H_2O_2] = 0,1\%$	31,4	110	1530	127	2,20
11%-ная водная эмульсия, АН, $[H_2O_2] = 0,1\%$ , время 2 часа	62,5	96,5	2440	127	1,21
10%-ная водная эмульсия MMA, $[H_2O_2] = 0,1\%$ , время 0,5 часа	80,5	113	11 500	—	0,159
Водный раствор MMA при постоянной 1,5%-ной конц., $[H_2O_2] = 0,1\%$ , время 25 мин.	—	135	14 100	—	0,155
Прививка с использованием паров мономера, $[H_2O_2] = 0,1\%$	—	100	10 000	—	0,162

\* Прививку в растворе мономера проводили при модуле 50, а в водной эмульсии мономера — при модуле 14.

\*\* Молекулярный вес привитых цепей определяли по формуле Флори — Мандельберна [3]:

$$M = \frac{S [\eta]^{1/3} \eta_0 N \cdot 10^{-13}]^{3/2}}{\beta(1 - V\rho)} \quad (1)$$

где  $M$  — молекулярный вес,  $N$  — число Авагадро,  $S$  — седиментационный коэффициент;  $[\eta]$  — предельное число вязкости ( $\delta l/\sigma$ ),  $\eta$  — вязкость растворителя,  $\rho$  — его плотность,  $V$  — квазиальный удельный объем полимера,  $\beta$  — универсальный параметр, равный в среднем для всех полимеров  $(2,5 \pm 0,1) \times 10^6$  [4].

\*\*\* КП исходной целлюлозы 303,  $[\eta] = 3,05$ .

мени  $t$  делят на 10 равных частей и «узловые» значения  $q_w(S)$  экстраполируют к бесконечному времени на графике  $q_w(S) - 1/x_m^2 t$  [5], где  $x_m$  — положение максимума на седиментационной диаграмме.

Для исключения влияния концентрационных эффектов проводили экстраполяцию к нулевой концентрации согласно Гранену [3]

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + kc). \quad (4)$$

Для преобразования  $q_w(S)$  в  $q_w(M)$  необходимо знать параметры  $K_s$  и  $b$  в формуле (2). Значения этих параметров были определены графически при исследовании нескольких фракций ПАН с узким МВР. Получены следующие значения:  $K_s = 7,75 \cdot 10^{-3}$ ,  $b = 0,5$ , что означает практически отсутствие концентрационных эффектов. Пересчет  $q_w(S)$  в  $q_w(M)$  осуществлялся с подстановкой параметров  $K_s$  и  $b$  в формулу [5, 6]

$$q_w(M) = q_w(S) (1 - b) \frac{1}{M}. \quad (5)$$

Опыты по седиментации ПММА проводили вблизи  $\theta$ -точки (при  $20^\circ$ ; скорость вращения ротора ультрацентрифуги  $23\,000$  об/мин, концентрация раствора  $0,28\%$ ). Значение  $S$  при расчете молекулярного веса принимали за  $S_0$ . Такое приближение не является достаточно строгим, так как и в этом случае концентрационные эффекты не обязательно исключены. Параметры  $K_s$  и  $b$  находили графически:  $K_s = 1,84 \cdot 10^{-2}$ ,  $b = 0,52$ . Отклонение  $b$  от теоретического значения ( $0,5$ ) обусловлено возможностью концентрационных эффектов, однако оно настолько мало, что и в этом случае для расчета МВР можно пользоваться «линейным приближением» [5].

Опыты по седиментации нитрата целлюлозы проводили в ацетоне при  $20^\circ$  (скорость вращения ротора ультрацентрифуги  $50\,000$  об/мин, концентрация раствора  $0,05\%$ ). Ввиду того что концентрация раствора была относительно мала, при расчете молекулярного веса не учитывали влияние концентрационных эффектов и принимали  $S = S_0$ . Это допущение, однако, связано с большими погрешностями, чем в предыдущих случаях, ибо для нитратов целлюлозы линейное приближение не всегда удовлетворяется даже при указанной концентрации [4, 5].

Полученные результаты суммированы на рис. 1–3.

### Обсуждение результатов

Из приведенных на рис. 1, *a* дифференциальных кривых МВР видно, что привитые цепи ПАН обладают отчетливо выраженной полидисперсностью, и при проведении реакции в растворе мономера получены мультиомодальные кривые МВР. На характер МВР существенное влияние оказы-

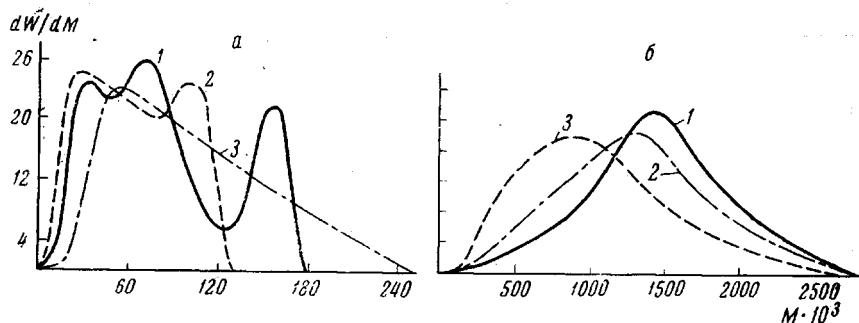


Рис. 1. МВР поликарилонитрила (*a*) и полиметакрилата (*b*) привитых в растворе,  $[H_2O_2] = 0,003\%$  (1, *a*) и  $0,1\%$  (2, *a* и 2, *b*); в эмульсии,  $[H_2O_2] = 0,1\%$  (3, *a* и 1, *b*) и с использованием паров мономера,  $[H_2O_2] = 0,1\%$  (3, *b*)

вают условия реакции. Увеличение концентрации  $H_2O_2$  при одинаковой концентрации мономера приводит к получению привитого ПАН с более узким МВР. Мультиомодальность МВР при прививке ПАН объясняется изменением механизма обрыва цепи в процессе реакции. Известно, что обрыв цепи при синтезе привитых сополимеров по рассматриваемому методу происходит [1]: 1) путем взаимодействия растущего макрорадикала с OH-радикалом, образующимся при катализитическом разложении  $H_2O_2$ ; 2) путем рекомбинации растущих макрорадикалов. Увеличение концентрации  $H_2O_2$  в системе обуславливает увеличение вероятности обрыва цепи по первому механизму. Увеличение продолжительности реакции, приводящее к уменьшению концентрации  $H_2O_2$  в системе, увеличивает вероятность обрыва по второму механизму. Следовательно, на начальных стадиях реакции при достаточно высокой концентрации  $H_2O_2$  в системе обрыв цепи осуществляется путем взаимодействия растущих макрорадикалов с OH-радикалом, что объясняет наличие максимума в низкомолекулярной области. Протекание обрыва по обоим механизмам обуславливает, по-видимому, появление второго максимума. Третий максимум, наблюдаемый только при сравнительно низкой концентрации  $H_2O_2$  ( $0,003\%$ ), связан с обрывом цепи в результате рекомбинации. Мультиомодальность МВР привитых цепей при прививке ПАН из водного раствора согласуется с теорией гетерофазной полимеризации, развитой одним из авторов [5]. При прививке из эмульсии, естественно, происходит некоторое уменьшение степени полидисперсности

(рис. 1, кривая 3, а): мультимодальность исчезает и МВР довольно узко ( $M_w/M_n$  равно 1,4).

Унимодальность МВР ПММА (рис. 1, б), по-видимому, обусловлена тем, что в отличие от ПАН ПММА растворяется в собственном мономере и в этом случае привитая сополимеризация протекает в фазе растворенного в полимере ММА, т. е. как бы в гомогенной среде. Следует отметить, что привитые цепи ПММА дают аномально узкие кривые МВР (рис. 2 и табл. 2).

Таблица 2

Средние молекулярные веса и параметры неоднородности Шульца ( $U=M_w/M_n-1$ ) привитых цепей ПММА и нитратов целлюлозы после прививки

Мол. вес и параметры неоднородности	Образцы					
	ПММА			Нитраты целлюлозы		
	I	II	III	I	II	III
$M_n$	$9,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$	$61 \cdot 10^3$	$29 \cdot 10^3$	$31 \cdot 10^3$
$M_w$	$12,4 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^6$	$9,4 \cdot 10^5$	$87 \cdot 10^3$	$46 \cdot 10^3$	$42 \cdot 10^3$
$M_z$	$14,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^6$	$11,7 \cdot 10^5$	$102 \cdot 10^3$	$59 \cdot 10^3$	$52 \cdot 10^3$
$U$	0,35	0,25	0,45	0,43	0,57	0,33

Средние молекулярные веса были рассчитаны непосредственно по кривым МВР [5]. Как отмечали в [5], «визуальное» рассмотрение таких кривых позволяет оценить лишь геометрическую, а не статистическую ширину МВР; между тем, кинетический смысл имеет именно статистическая ширина, характеризуемая параметром неоднородности  $U$  [5].

При радикальной полимеризации, где существуют квазимономолекулярный и рекомбинационный механизмы обрыва цепи,  $0,5 \leq U \leq 1$ , причем 0,5 соответствует «чистой» рекомбинации, а 1 — «чистому» квазимономолекулярному обрыву. При статистической деструкции  $U \rightarrow 1$ . Распределения для ПММА и нитратов целлюлозы не укладываются в эти нормы. Распределения ПАН, даже мультимодальные, также менее широки, чем при гомополимеризации в водном растворе. Погрешности измерений при помощи ультрацентрифуги даже при сделанных допущениях («линейное» приближение и пр.) не могут превысить  $\pm 10\%$ . Поэтому сделанный вывод достаточно точен.

### Выводы

Методом седиментации в ультрацентрифуге исследованы молекулярно-весовые распределения целлюлозы и привитых цепей полиакрилонитрила и полиметилметакрилата (ПММА) в продуктах привитой сополимеризации. Установлено, что молекулярновесовое распределение полиакрилонитрила, полиметилметакрила, а также цепей целлюлозы значительно уже, чем при гомополимеризации или статистической деструкции (для унимодальных молекулярновесовых распределений параметр неоднородности Шульца изменяется в пределах от 0,25 до 0,57)..

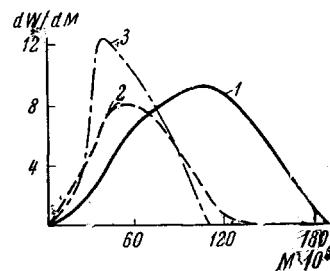


Рис. 2. МВР нитратов целлюлозы:

1 — исходный образец; 2, 3 — продукты привитой сополимеризации, полученные в присутствии  $[H_2O_2] = 0,001$  и  $0,1\%$  соответственно

Московский текстильный  
институт

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
20 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
  2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 3, 29.
  3. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, изд-во «Наука», 1965.
  4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин и С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
  5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
  6. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 2, 161, 1954.
  7. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 24, 2169, 1954.
- 

## STUDY OF POLYDISPERSITY OF GRAFTED CHAINS IN GRAFT-COPOLYMERS OF CELLULOSE BY SPEED CENTRIFUGATION

*A. A. Gulina, V. G. Aldoshin, A. F. Smirnov, R. M. Livshits,  
Z. A. Rogovin, S. Ya. Frenkel*

### Summary

Molecular-weight distributions of cellulose and grafted chains of polyacrylonitrile and polymethylmethacrylate in the products of graft-copolymerization have been studied by speed centrifugation. MWD's of PAN and PMMA and also of cellulose chains are considerably narrower than at homopolymerization or random degradation (for unimodal MWD nonhomogeneity parameter of Schulz is changed from 0,25 to 0,57).

---