

УДК 678.01:53:678.(743 + 746)-13

О РАСТВОРИМОСТИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
ПЕРХЛОРВИНИЛА С ПОЛИСТИРОЛОМ, ПОЛУЧЕННЫХ  
РАДИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

*С. А. Ташмухамедов, Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев*

В работах Каргина, Козлова и др. [1, 2] по термодинамическому изучению растворимости привитых сополимеров, синтезированных химическими методами, было показано, что акт прививки приводит в основном к ухудшению растворимости исходного полимера за счет изменения энергетической или энтропийной составляющей термодинамического потенциала. Изучение растворимости привитых сополимеров, синтезированных радиационным методом, очевидно, следует рассматривать не только с точки зрения влияния акта прививки, но и влияния действия излучения на компоненты привитого сополимера.

В данной работе излагаются результаты термодинамического исследования растворимости привитых сополимеров перхлорвиналила (ПерХВ) с полистиролом (ПС), полученных радиационным методом, в зависимости от условий их синтеза.

Экспериментальная часть

Для синтеза привитых сополимеров использовали метод совместного облучения смеси полимера и мономера. Перхлорвинил (мол. вес 51 600,  $d_{25}^{25}$  0,8158 г/см<sup>3</sup>, содержание хлора 61,2%) очищали от примесей трехкратным переосаждением из ацетоновых растворов дистиллированной водой. Стирол перед полимеризацией перегоняли в вакууме при 40°–42°/15–17 мм,  $n_{D}^{20}$  1,5459,  $d_{4}^{25}$  0,9051. Облучение проводили у-лучами  $\text{Co}^{60}$  при дозах облучения от 0,25 до 6,0 Mr и мощности излучения 50 и 200 р/сек. Для отделения гомополимеров от привитого сополимера реакционную смесь после облучения подвергали экстракции сначала ацетоном для удаления не вступившего в реакцию ПерХВ, а затем бензолом для отделения гомополимера ПС. Состав привитых сополимеров вычисляли на основании анализов на содержание хлора.

Таблица 1

Интегральные теплоты набухания, плотность и характеристическая вязкость привитых сополимеров ПерХВ–ПС  
(мощность излучения 200 р/сек)

Образец, №	Доза об- лучения, Mr	Содержа- ние ПС в приви- том сопо- лимере, %	Q, кал/г			$d$ , г/см <sup>3</sup>	$V_{\text{уд}}$ , г/см <sup>3</sup>		[η] в ДХЭ
			ацетон	бензол	ДХЭ		найдено	вычисле- но	
ПерХВ	0	0	7,2	4,3	4,5	0,8158	1,225	1,225	0,69
1	0,25	14,9	3,1	1,9	2,2	1,0534	0,949	1,189	0,91
2	0,5	10,7	2,8	1,4	2,6	1,0689	0,935	1,205	1,02
3	1,0	22,8	2,1	0,6	1,3	1,1162	0,895	1,169	1,13
4	2,0	31,0	1,7	0,6	1,0	1,2330	0,811	1,149	1,10
5	3,0	36,5	1,7	0,5	0,8	1,2523	0,798	1,135	0,96
6	4,0	41,0	2,1	0,6	0,6	1,2859	0,777	1,124	1,00
7	5,0	40,3	2,2	0,9	0,4	1,2315	0,812	1,126	0,93
8	6,0	51,1	2,4	1,6	0,7	1,1846	0,844	1,098	0,91
ПС	1,0	100,0	2,4	3,7	2,8	1,0210	0,978	0,978	0,78

Таблица 2

**Плотность привитых сополимеров ПерХВ—ПС**  
(Dоза облучения 3,0  $M_p$ , мощность дозы 50  $r/сек$ )

Образец, №	Исходное отношение полимер : мо- номер	Содержание хлора в при- витом сопо- лимере, %	Содержание ПС в приви- том сополи- мере, %	$d, g/cm^3$	$V_{уд}, cm^3/g$	
					найдено	вычислено
<b>Облучение в вакууме</b>						
9	1 : 0,5	35,0	42,9	1,2522	0,798	1,119
10	1 : 1,0	24,4	60,0	1,1702	0,854	1,077
11	1 : 1,5	23,6	61,5	1,2041	0,830	1,074
12	1 : 2,0	21,6	65,0	1,1840	0,844	1,065
13	1 : 2,5	16,8	72,6	1,1426	0,875	1,046
14	1 : 3,0	15,6	74,6	1,1200	0,892	1,042
<b>Облучение на воздухе</b>						
15	1 : 0,5	39,2	36,0	1,3037	0,767	1,137
16	1 : 1,0	36,5	41,0	<b>1,2882</b>	0,776	1,124
17	1 : 1,25	33,2	46,0	1,1888	0,841	1,112
18	1 : 1,5	27,0	55,9	1,2016	0,832	1,088
19	1 : 2,5	13,4	78,2	1,2006	0,832	1,020

Синтез привитых сополимеров проводили в трех сериях опытов. В первой из них прививку стирола к ПерХВ осуществляли в отсутствие кислорода воздуха при различных дозах облучения (0,25—6,0  $M_p$ ), используя одинаковое соотношение полимера к мономеру 1 : 2. Мощность облучения — 200  $r/сек$ . При этом был получен ряд привитых сополимеров, в которых содержание привитого ПС изменялось от 10,7 до 51,1% (образцы 1—8, табл. 1). Во второй и третьей сериях опытов, изменения исходное соотношение полимера к мономеру от 1 : 0,5 до 1 : 3, использовали одинаковую дозу и мощность излучения (3,0  $M_p$ , 50  $r/сек$ ). Во второй серии опытов (образцы 9—14, табл. 3) прививку проводили в вакууме,

Таблица 3

Изменение свободной энергии  $\Delta \bar{Z}_{уд}$   
дихлорэтана при взаимодействии  
с ПерХВ и привитым сополимером  
ПерХВ—ПС

Весовая доля полими- ра	ПерХВ	Привитой сополимер, содержащий 22,3% ПС
0,99	-4,8	-3,9
0,97	-3,4	-2,8
0,95	-3,1	-2,1
0,93	-2,9	-1,9
0,90	-2,8	-1,7

и привитых сополимеров определяли при помощи микрокалориметра типа Шоттки [3].

Как показали результаты качественного изучения растворимости, привитые сополимеры ПерХВ — ПС, полученные в интервале доз облучения 0,25—6,0  $M_p$  и мощности излучения 200  $r/сек$ , не растворяются в ацетоне, являясь хорошим растворителем ПерХВ. Следовательно, в результате прививки ПС к ПерХВ ухудшилась растворяющая способность ацетона по отношению к привитому сополимеру, что видно из

данных интегральных теплот набухания привитых сополимеров в ацетоне (табл. 1).

Как видно из табл. 1, ПерХВ растворяется в ацетоне со значительным положительным тепловым эффектом +7,2  $кал/г$ , прививка ПС снизила этот тепловой эффект до 2—3  $кал/г$  в ряду привитых сополимеров. В случае бензола, который является хорошим растворителем прививаемого полимера, также наблюдается уменьшение тепловых эффектов набухания для привитых сополимеров по сравнению с исходным полимером. Из этого следует, что ухудшение растворяющей способности растворителя в результате прививки обусловлено уменьшением отрицательных значений энергетической составляющей ( $\Delta \bar{H}_1$ ) термодинамического потенциала.

Такая же картина наблюдается и при использовании в качестве растворителя дихлорэтана (ДХЭ), несмотря на то, что ДХЭ является рас-

творителем обоих компонентов привитого сополимера. Из данных табл. 3 видно, что абсолютные значения термодинамического потенциала растворителя  $\Delta\bar{Z}_1$ , вычисленные по изотермам сорбции в системе привитой сополимер ПерХВ — ПС — ДХЭ, меньше чем в системе ПерХВ — ДХЭ, что обусловлено, согласно данным табл. 1, уменьшением отрицательных  $[\eta]$  значений энергетической составляющей ( $\Delta\bar{H}_1$ ) термодинамического потенциала.

Рассмотрение изменения тепловых эффектов в ряду привитых сополимеров показало, что характер изменения интегральных теплот в ацетоне, бензole и ДХЭ является одинаковым, а именно с увеличением содержания ПС эти значения уменьшаются и только при повышенных дозах облучения (4,0—6,0  $M_p$ ), при которых были получены привитые сополимеры, наблюдается их некоторое увеличение. Такой характер изменения интегральных теплот набухания согласуется с характером изменения плотности привитых сополимеров, которые определялись методом гидростатического взвешивания [4].

По данным табл. 1, уменьшению значений тепловых эффектов соответствует увеличение плотности и наоборот. Уменьшение плотности для образцов привитых сополимеров, синтезированных при повышенных дозах облучения, очевидно, объясняется деструкцией в цепях привитого сополимера. В пользу этого предположения говорит факт уменьшения значений характеристической вязкости растворов привитых сополимеров в ДХЭ в ряду привитых сополимеров, начиная с дозы облучения 2,0  $M_p$ . Кроме того, как видно из рис. 1, исследование влияния  $\gamma$ -излучения на ПерХВ путем измерения  $[\eta]$  растворов исходного полимера в ДХЭ, облученного в интервале доз от 0,25 до 10,0  $M_p$  в отсутствие воздуха, показало, что  $[\eta]$  растворов ПерХВ увеличивается до дозы 2,0—3,0  $M_p$ , а дальнейшее повышение дозы облучения вплоть до 10,0  $M_p$  приводит к уменьшению  $[\eta]$  растворов, что свидетельствует о деструкции полимера в данном интервале доз облучения.

При сравнении удельных объемов ( $V_{уд}$ ) привитых сополимеров с таковыми, рассчитанными по закону аддитивности из плотности чистых гомополимеров, можно видеть (табл. 1), что опытные значения меньше рассчитанных. Следовательно, акт прививки приводит к повышению плотности исходного полимера.

Наиболее резкое изменение растворимости в результате акта прививки проявляется для привитых сополимеров ПерХВ — ПС, синтезированных при дозе 3,0  $M_p$  и мощности излучения 50,0  $r/сек$ . Если привитые сополимеры ПерХВ — ПС, полученные в вакууме при дозах 0,25—6,0  $M_p$  и мощности дозы 200  $r/сек$  (образцы 1—8, табл. 1), растворимы в растворителях, являющихся общими для исходных полимеров, то эти же привитые сополимеры, синтезированные при мощности дозы 50  $r/сек$  (образцы 9—14, табл. 2), характеризуются крайне ограниченной растворимостью даже в хлорбензоле, циклогексаноне и диметилформамиде. Образцы привитых сополимеров (15—19), полученные в присутствии воздуха, вообще нерастворимы. В связи с этим следует отметить, что для привитых сополимеров, полученных в вакууме, величина равновесного набухания в бензole (растворитель для ПС), как это видно из рис. 2, а, больше чем для образцов, полученных при этих же условиях, на воздухе, что, очевидно, свидетельствует о большей степени сшивания макромолекул привитых сополимеров, полученных в присутствии воздуха. Однако в ацетоне (растворитель для ПерХВ) наблюдается обратная картина (рис. 2, б). По-видимому, можно предположить, что при синтезе приви-

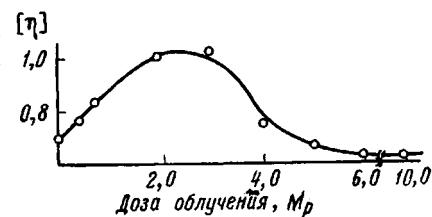


Рис. 1. Влияние дозы облучения на  $[\eta]$  образцов ПерХВ в ДХЭ

того сополимера ПерХВ — ПС в присутствии воздуха процесс сшивания идет преимущественно по боковым полистирольным цепям, так как ПерХВ при облучении на воздухе деструктирует [5].

Резкое ухудшение растворимости привитых сополимеров проявляется в резком изменении их интегральных теплот набухания в ацетоне по

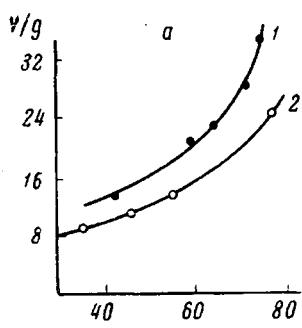


Рис. 2

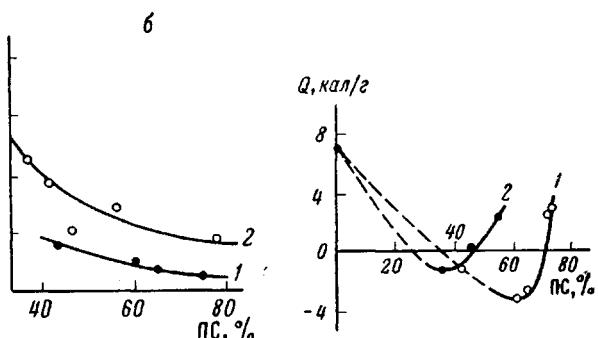


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени набухания привитых сополимеров ПерХВ — ПС в бензине (а) и ацетоне (б) от содержания привитого ПС. Полимеры получены в вакууме (1) и на воздухе (2)

Рис. 3. Интегральные теплоты набухания привитых сополимеров ПерХВ — ПС в ацетоне, полученные в вакууме (1) и на воздухе (2)

сравнению с исходным полимером, как это видно из рис. 3. При этом обращает на себя внимание отрицательный тепловой эффект набухания некоторых сополимеров, тогда как исходные компоненты их взаимодействуют с ацетоном с выделением тепла. Это обстоятельство свидетельствует о резком ухудшении растворяющей способности ацетона по отношению к привитому сополимеру. Из рис. 3 также видно, что характер изменения интегральных теплот набухания в ряду сополимеров, полученных в вакууме и на воздухе, одинаков, а именно: с увеличением содержания привитого ПС отрицательный тепловой эффект сменяется положительным. Кроме того, тепловые эффекты набухания для привитых сополимеров, полученных на воздухе, имеют большее положительное значение, чем для образцов, полученных в вакууме, что согласуется с данными по набуханию (рис. 2, б).

Плотность привитых сополимеров ПерХВ — ПС (табл. 3) с увеличением содержания ПС в ряду сополимеров уменьшается. Причем такая закономерность наблюдается для привитых сополимеров, полученных как в вакууме, так и на воздухе. Значения удельных объемов привитых сополимеров меньше таковых, вычисленных по составу, согласно аддитивности. Следовательно, акт прививки приводит к уплотнению структуры исходного полимера, но с увеличением содержания ПС в ряду сополимеров происходит постепенное разрыхление упаковки, очевидно, за счет роста молекулярного веса боковых полистирольных цепей, так как при радиационно-химическом синтезе привитых сополимеров повышение концентрации мономера в исходной смеси при постоянной дозе облучения приводит к повышению степени прививки за счет увеличения молекулярного веса боковых цепей. Можно предположить, что разрыхление структуры привитого сополимера ПерХВ — ПС с увеличением содержания ПС в ряду сополимеров должно привести к увеличению энтропийной петли в отрицательной области на кривой зависимости  $T\Delta S_1 = f(\omega_2)$  при высоких концентрациях полимера в растворе [6]. Поэтому можно полагать, что и изменение энтропийной составляющей  $T\Delta S_1$  термодинамического потенциала растворителя не благоприятствует процессу растворения. Кроме того, разрыхление упаковки цепей в ряду сополимеров, очевидно,

и является следствием перехода отрицательных интегральных теплот набухания к положительным (рис. 3). По данным табл. 2 также можно предположить, что большие значения плотностей привитых сополимеров, полученных на воздухе, в отличие от таковых для образцов, полученных в вакууме, свидетельствуют о большей степени сшивания их цепей.

Таким образом, резкое различие в растворимости привитых сополимеров ПерХВ — ПС, синтезированных при мощности дозы 200  $r/\text{сек}$  (дозы облучения 0,25—6,0  $Mp$ ) и 50  $r/\text{сек}$  (доза облучения 3,0  $Mp$ ), видимо, объясняется тем, что при повышении мощности излучения преобладающим процессом является деструкция цепей привитого сополимера в процессе его синтеза, а при пониженных мощностях — сшивание, в результате чего привитой сополимер теряет способность к растворению.

### Выводы

1. Радиационным методом при различных дозах и мощностях излучения синтезированы привитые сополимеры перхлорвинаила с полистиролом.

Изучение набухания и растворимости полученных привитых сополимеров показало, что растворимость их определяется не только природой составляющих компонентов, но и отношением их к действию излучения. В зависимости от условий синтеза возможно образование привитого сополимера растворимого, ограниченно растворимого или же полностью нерастворимого даже в жидкостях, являющихся общим растворителем для составляющих полимеров.

2. Показано, что ухудшение растворяющей способности растворителя по отношению к привитому сополимеру обусловлено уменьшением по абсолютной величине отрицательных значений энергетической составляющей термодинамического потенциала.

3. Исследование изменения интегральных теплот набухания привитых сополимеров, полученных при дозах 0,25—6,0  $Mp$  и мощности дозы 200  $r/\text{сек}$ , в ацетоне, бензоле и дихлорэтане показало, что с увеличением содержания полистирола в ряду сополимеров интегральные теплоты набухания уменьшаются и только при повышенных дозах облучения (4,0—6,0  $Mp$ ) наблюдается некоторое увеличение их в результате деструкции в цепях привитого сополимера, что подтверждается уменьшением плотности полимеров и характеристической вязкости растворов.

4. Для привитых сополимеров, полученных при дозе 3,0  $Mp$  и мощности дозы 50  $r/\text{сек}$  в вакууме и на воздухе, наблюдается даже отрицательный тепловой эффект набухания, несмотря на то, что их исходные компоненты растворяются с выделением тепла.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
16 VI 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 937, 1960.
2. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Зезин, А. Клушкина, Высокомолек. соед., 2, 1580, 1960.
3. А. А. Юльчибаев, Диссертация, 1958.
4. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 108.
5. Х. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Тр. III Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 484.
6. А. А. Тагер, Ж. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.

### SOLUBILITY OF GRAFT-COPOLYMERS OF PERVINYLCHLORIDE WITH POLYSTYRENE OBTAINED BY RADIATION

*S. A. Tashmukhammedov, Kh. U. Usmanov, R. S. Tillaev*

#### Summary

Solubility of graft-copolymers of pervinylchloride with polystyrene in dependence on conditions of their synthesis has been studied. Dependences of integral heats of swelling, specific weights and intrinsic viscosities on dose and dose rates have been determined.