

УДК 541.64: (661.728.82.:678.746)-13

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ С 2-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

**C. A. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев,
Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов**

Известны работы по модификации эфиров целлюлозы путем прививки различных винильных мономеров, таких как стирол, метилметакрилат, метилакрилат и других [1—3]. Ранее сообщалось [4] о синтезе привитых сополимеров ацетилицеллюлозы с винилпирролидоном радиационно-химическим методом и было показано, что прививка этого мономера протекает с высокими выходами и высоким содержанием привитого поливинилпирролидона в сополимере.

В данной работе приводятся результаты радиационной прививки 2-винилпирролидина (ВП) к ацетилицеллюлозе и исследования некоторых физико-химических свойств полученных продуктов, а также их ИК-спектров.

Для синтеза использовали вторичный ацетат целлюлозы с содержанием связанный уксусной кислоты 53,6%, очистку которого осуществляли экстракцией этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 12 час. Характеристическая вязкость ацетилицеллюлозы в ацетоне при 25° равнялась 1,54. ВП перед использованием очищали от ингибитора перегонкой в вакууме при 58—60°/18 мм, n_D^{22} 1,5490, d_4^{25} 0,9827.

Таблица 1

Результаты синтеза привитых сополимеров ацетилицеллюлозы с винилпирролидином

Мощность источника, рад/сек	Доза облучения, Мрад	Привес после облучения, %	Привес после отмычки ПВП, %	Выход привитого сополимера, %	Состав привитых сополимеров, %	
					ацетилицеллюлоза	ПВП
50	0,1	24,7	2,2	46,2	97,6	2,4
50	0,5	38,9	6,8	47,9	93,7	6,3
50	1,0	71,9	19,1	51,0	81,3	18,7
50	2,0	192,1	96,6	—	—	—
50	4,0	200,8	143,3	121,5	41,2	58,8
50	6,0	195,6	152,6	123,1	39,2	60,8
11	1,0	45,7	8,7	48,6	90,9	9,1
100	1,0	39,5	8,5	49,1	91,3	8,7
200	1,0	18,3	2,5	44,8	97,2	2,8
300	1,0	37,3	6,5	52,6	93,8	6,2

Привитую сополимеризацию осуществляли в вакууме по общепринятой методике облучением смеси полимера и мономера γ -лучами источника Co^{60} в интервале доз от 0,1 до 6,0 Мрад и мощности источника 50 рад/сек. В другой серии опытов прививку проводили при дозе облучения 1,0 Мрад, используя различные мощности источника от 11 до 300 рад/сек.

Полученные в результате привитой сополимеризации продукты подвергали экстракции метанолом для удаления гомополимера поливинилпирролидина (ПВП), а затем смесью ацетон — дихлорэтан (в соотношении 1 : 4) для удаления не вовлечённой

в реакцию привитой сополимеризации ацетилцеллюлозы. Состав привитых сополимеров вычисляли из результатов анализа на содержание азота по методу Кельдяля. Необходимо отметить, что вследствие растворимости исходного полимера в мономере реакция привитой сополимеризации протекала во всем объеме системы, т. е. рост цепи происходил в вязкой системе полимер — мономер. Результаты синтеза привитых сополимеров приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при соотношении полимера к мономеру 1 : 2 с увеличением дозы облучения от 0,1 до 6,0 *Mрад* (мощность источника 50 *рад/сек*) наблюдается увеличение привеса исходного полимера после облучения, а также после отмычки ПВП, причем значительное увеличение привеса наблюдается, начиная с дозы облучения 2,0 *Mрад*. В интервале доз облучения 2,0—6,0 *Mрад* привес после облучения достигает максимума, что свидетельствует о почти полной конверсии взятого мономера.

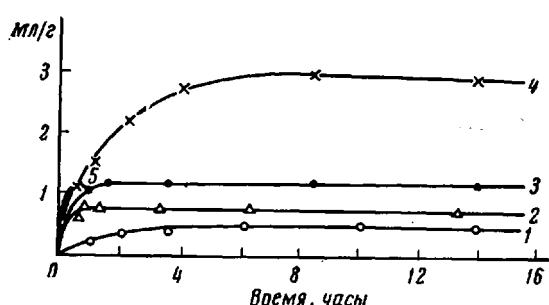


Рис. 1. Кинетика набухания привитых сополимеров ацетилцеллюлозы и ПВП:

1 — ацетилцеллюлозы; 2 — 2,4; 3 — 6,3; 4 — 60,8% ПВП; 5 — гомополимер ПВП

Относительно небольшой привес после отмычки гомополимера в интервале доз 0,1—1,0 *Mрад*, по-видимому, объясняется стабильной структурой пиридинового кольца, способного к рассеиванию энергии радиации [1]. Из табл. 1 следует также, что при постоянной мощности источника выход привитого сополимера растет с увеличением дозы облучения.

Исследование влияния мощности источника на процесс привитой сополимеризации показало, что в интервале

значений мощности 11—300 *рад/сек* при интегральной дозе 1,0 *Mрад* наблюдается уменьшение привеса как после облучения, так и после отмычки гомополимера, что объясняется, по-видимому, увеличением вероятности отрыва цепи в результате повышения выхода свободных радикалов.

Качественное изучение растворимости показало, что прививка ВП к ацетилцеллюлозе приводит к резкому ухудшению растворимости привитого сополимера по сравнению с исходными полимерами. Привитые сополимеры не растворяются ни в одном из примененных нами растворителей (уксусная кислота, циклогексанон, диметилформамид, диоксан, ацетон, метанол и др.) даже при их температуре кипения, что, вероятно, обусловлено не только прививкой, но и процессом спивания цепей привитого сополимера, обусловленным наличием боковых ветвей ПВП, так как ацетилцеллюлоза деструктирует под действием излучения, как это видно из нижеследующих данных.

Доза облучения, <i>Mрад</i>	0	0,1	1,0	2,0	4,0
[η] в смеси метилен-хлорид—метанол (9 : 1)	2,68	2,54	2,48	2,20	2,08

С целью изучения поведения привитых сополимеров в жидкостях, являющихся растворителями гомополимеров, нами была исследована кинетика набухания, результаты которой приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, с увеличением содержания ПВП в привитом сополимере величина равновесного набухания в метаноле повышается, что свидетельствует об увеличении средства привитого сополимера к метанолу, который является растворителем ПВП.

Известно, что с термодинамической точки зрения об изменении растворимости привитого сополимера по сравнению с растворимостью исходного полимера можно судить путем определения изменения изобарного изотермического потенциала растворителя Δz_{11} , который, в свою очередь, скла-

дывается из изменений энергетического ($\Delta\bar{H}_1$) и энтропийного ($T\Delta\bar{S}_1$) факторов растворителя при взаимодействии его с привитым сополимером и исходным полимером. В данном исследовании мы ограничились лишь определением интегральных теплот набухания привитых сополимеров, предполагая, что эти данные будут достаточными для определения характера влияния прививки на растворимость привитого сополимера. Значения интегральных теплот набухания привитых сополимеров в ацетоне, являющиеся хорошим растворителем ацетилцеллюлозы, определенные при помощи микрокалориметра типа Шоттки, представлены в табл. 2.

В ацетоне привитые сополимеры только набухают. Следовательно, сродство ацетона к привитому сополимеру меньше, что обусловлено, согласно данным табл. 2, неблагоприятными изменениями энергетической составляющей термодинамического потенциала. Так ацетилцеллюлоза растворяется в ацетоне с большим положительным тепловым эффектом +6,5 кал/г, а для привитых сополимеров наблюдается уменьшение положительного теплового эффекта в ряду и даже переход к отрицательному тепловому эффекту для привитого сополимера, содержащего большое количество привитого ПВП. Этот отрицательный тепловой эффект набухания обусловлен присутствием в привитом сополимере боковых ветвей ПВП, который взаимодействует с ацетоном с поглощением тепла. Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что резкое ухудшение растворимости привитого сополимера по сравнению с исходным полимером является следствием уменьшения отрицательной энергетической составляющей термодинамического потенциала $\Delta\bar{H}_1$ и переходом ее к положительному значению, что не благоприятствует процессу растворения.

Значения плотностей привитых сополимеров, определенные методом гидростатического взвешивания [5] и представленные в табл. 2, показывают, что плотности привитых сополимеров возросли по сравнению с плот-

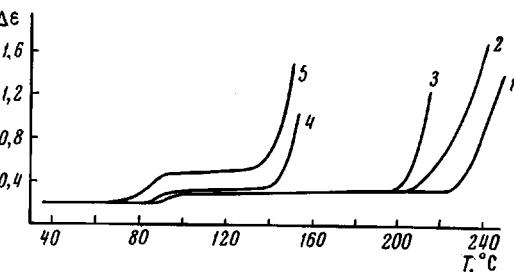


Рис. 2. Термомеханические кривые привитых сополимеров ацетилцеллюлозы и ПВП:

1 — ацетилцеллюлоза; 2 — 9,4; 3 — 18,7; 4 — 58,8% ПВП; 5 — гомополимер ПВП

Таблица 2
Интегральные теплоты набухания и плотность привитых сополимеров

Образец, №	Состав привитых сополимеров, %		Q, ккал/г	ρ , $\text{г}/\text{см}^3$
	— ацетилцеллюлоза	ПВП		
Ацетилцеллюлоза				
1	100,0	0	6,5	1,1179
2	97,6	2,4	4,0	1,2939
3	93,7	6,3	2,9	1,3016
4	81,3	18,7	1,0	1,2890
ПВП	41,2	58,8	-2,1	1,2193
	0	100,0	-4,5	1,1583

ностью исходного полимера. Можно предположить, что прививка ВП про текала в микропустотах исходного полимера, что в свою очередь привело к уплотнению структуры ацетилцеллюлозы в результате акта прививки. Однако увеличение содержания ПВП в привитых сополимерах, полученных при различных дозах облучения, приводит к некоторому разрых-

лению структуры привитого сополимера, что, по-видимому, можно объяснить увеличением молекулярного веса боковых ветвей. Для привитых сополимеров, полученных при одной интегральной дозе, но различных мощностях источника, плотность почти не меняется.

Изучение термомеханических свойств полученных нами привитых сополимеров показало (рис. 2), что с увеличением содержания ПВП в

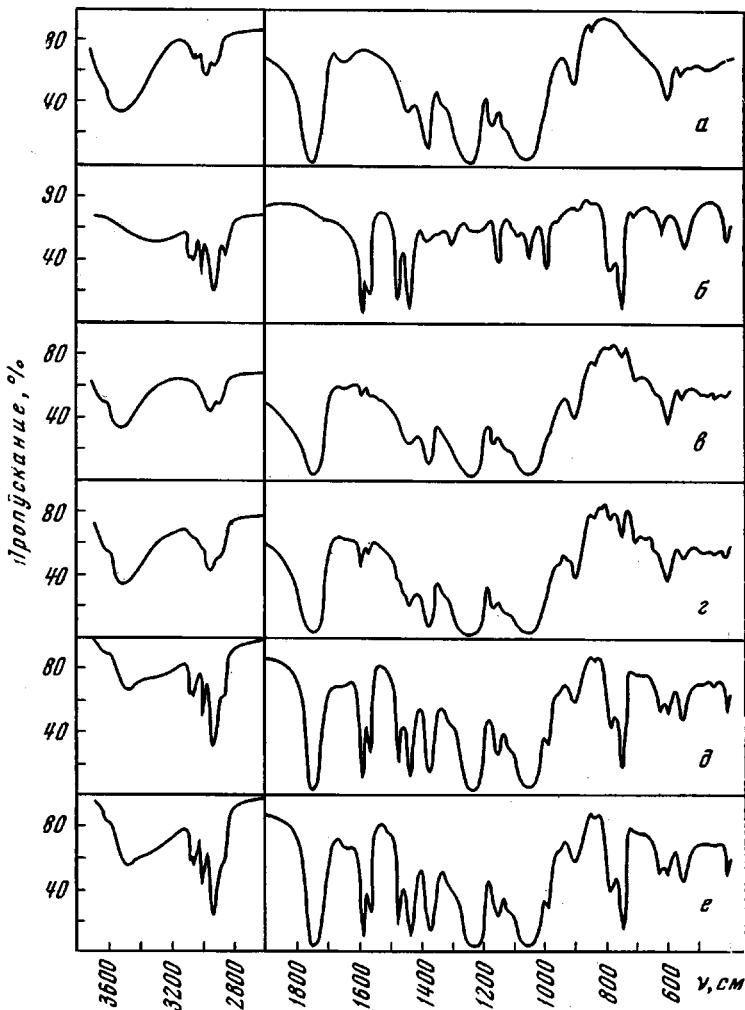


Рис. 3. ИК-спектры привитых сополимеров ацетилцеллюлозы и ПВП:

a — ацетилцеллюлоза; *б* — ПВП; *в* — 2,4; *г* — 18,7; *д* — 58,8; *е* — 60,8%
ПВП

сополимере T_t привитых сополимеров уменьшается, а T_c привитых сополимеров остается постоянной и определяется T_c исходного полимера. Было найдено, что у гомополимеров ПВП, выделенных при разделении реакционной смеси, T_t повышается с увеличением дозы облучения, что свидетельствует об увеличении молекулярного веса боковых цепей.

ИК-спектры привитых сополимеров ацетилцеллюлозы и ВП приведены на рис. 3. Образцы для получения спектров готовили прессованием с KBr [6]. Запись спектров производили на спектрофотометре UR-10 в областях: 3700—2600 cm^{-1} (призма из LiF), 1900—700 cm^{-1} (призма из NaCl), 700—400 cm^{-1} (призма из KBr). Спектры исходных образцов приведены для сравнения со спектрами привитых сополимеров.

При сопоставлении спектров привитых сополимеров со спектром исходной ацетилцеллюлозы видно появление ряда новых полос поглощения: 3083; 3069; 3010; 2940; 1590; 1572; 1477; 1438, 998; 790; 750; 625; 550; 405 cm^{-1} , причем с увеличением дозы облучения увеличивается их интенсивность. Увеличение интенсивности вышеуказанных полос поглощения связано с увеличением содержания ПВП в сополимере, параллельно с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для ацетилцеллюлозы (3700—3200; 1750; 1380; 1240; 1150; 1055; 905 и 603 cm^{-1}).

Некоторыми авторами [7] было проведено исследование методом ИК-спектроскопии сополимеров вторичных ацетатов целлюлозы и поли-2-метил-5-винилпиридина, интерпретация спектров которых дана в монографии Жбанкова [8]. Однако в нашем случае спектр привитого сополимера несколько отличен от приведенного в [7], вследствие того, что прививаемый к вторичному ацетату целлюлозы мономер представляет собой ВП. Полосы поглощения 3083; 3069 и 3010 cm^{-1} ответственны за валентные колебания СН пиридинового кольца, а поглощение в области 2940 cm^{-1} характеризуется валентными колебаниями CH_2 -групп, деформационные колебания которых проявляются при частотах 1472 и 1438 cm^{-1} . Поглощение C=C гетероциклов проявляется при 1590 и 1572 cm^{-1} . Полосы поглощения 790 и 750 cm^{-1} относят к внешним деформационным колебаниям СН-групп гетероциклов [9].

Резкое увеличение интенсивности полос поглощения, характерных для ПВП, в ИК-спектрах сополимеров ацетилцеллюлозы и ВП наблюдается при интегральной дозе облучения 2 Mrad . Слабая интенсивность полос поглощения ПВП в спектрах сополимеров в интервале доз 0,1—1,0 Mrad связана с малым привесом, значения которого приведены в табл. 1.

По данным ИК-спектров нами была построена зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения 1750 и 1590 cm^{-1} от содержания поливинилпиридинина в сополимере, определенного химическим методом. Линейная зависимость, приведенная на рис. 4, дает возможность количественного определения содержания ПВП в привитом сополимере по ИК-спектрам.

При исследовании ИК-спектров сополимеров, полученных при одной интегральной дозе и различных мощностях источника, существенных изменений в спектрах не обнаружено, причем интенсивность полос поглощения, характерных для ПВП, незначительна. Однако в результате прививки с увеличением мощности источника γ -лучей при одной интегральной дозе наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения свободного гидроксила, поглощающего при 3625 cm^{-1} , хотя в исходной ацетилцеллюлозе роста интенсивности вышеуказанной полосы поглощения с увеличением мощности источника не наблюдалось.

По-видимому, на прививку ВП к вторичному ацетату целлюлозы мощность источника γ -лучей не оказывает влияния и прививка пропорциональна интегральной дозе, полученной смесью полимер — мономер в процессе облучения.

Выводы

1. Радиационно-химическим методом синтезированы привитые сополимеры на основе ацетилцеллюлозы и 2-винилпиридинина. Показано, что резкое ухудшение растворимости привитых сополимеров по сравнению с

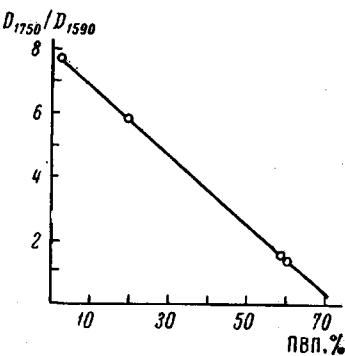


Рис. 4. Зависимость отношения оптических плотностей полос поглощения 1750 и 1590 cm^{-1} от содержания ПВП в сополимере

растворимостью исходного полимера обусловлено, с термодинамической точки зрения, неблагоприятными изменениями энергетической составляющей термодинамического потенциала.

2. Установлено, что акт прививки винилпиридина к ацетилцеллюзое приводит к уплотнению структуры исходного полимера.

3. ИК-спектры подтверждают образование сополимеров ацетилцеллюзы и поли-2-винилпиридина. Показана возможность количественного определения содержания поливинилпиридина в сополимере по ИК-спектрам.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6 VII 1967

Научно-исследовательский институт
химии и технологии хлопковой
целлюлозы

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Станиет, Дж. Д. Веллонс, Х. Я суда, Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 5, 8.
2. А. А. Мовсум-заде, Е. С. Горяинова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, А. А. Конкин, Высокомолек. соед., 6, 1340, 1964.
3. Р. М. Асимова, В. Н. Егорова, П. В. Козлов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 400.
4. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, С. А. Ташмухamedов, Тр. Второго Международного симпозиума по радиационной химии, Венгрия, 1966, стр. 699.
5. А. Вайсбергер, Физические методы в органической химии, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1950, стр. 108.
6. R. T. O'Сонног, E. F. Dурре, E. R. McCall, Analyt. Chem., 29, 998, 1957.
7. Н. И. Гарбуз, Р. Г. Жбанков, Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, Высокомолек. соед., A9, 123, 1967.
8. Р. Г. Жбанков, Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных, Минск, 1964, стр. 157.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.

SYNTHESIS AND STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR OF GRAFT-COPOLYMERS OF ACETYLCELLULOSE WITH 2-VINYLPYRIDINE

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

Summary

Graft-copolymers of acetylcellulose and poly-2-vinylpyridine have been prepared by radiation method. Sharp decrease of solubility of graft-copolymers comparing to one of the initial polymer is thermodynamically explained by unfavourable changing of energy term of chemical potential. Grafting also results in condensation of structure of initial acetylcellulose. Possibility of determination of polyvinylpyridine content in the polymer by means of infrared spectra has been shown. Grafting of 2-vinylpyridine to cellulose-acetate is proportional only to integral dose of irradiation and does not depend on the dose rate of γ -rays.
