

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) ХI

1969

№ 2

УДК 541.64:66.095.26-13:
:661.728.82+678.746

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ И Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

*С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев,
Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов*

Исследования, проведенные в последнее время, показывают, что структура и физико-химические свойства привитых сополимеров в значительной мере зависят от метода соединения разнородных полимерных сегментов, т. е. от того, каким методом получен привитый сополимер: химическим, механико-химическим или радиационным, так как в различных методах имеет место различное воздействие на компоненты и продукты реакции [1, 2]. Поэтому представляет интерес изучение свойств привитых сополимеров, полученных радиационным методом, и особенно такого свойства, как растворимость, ибо оно является наиболее чувствительным к побочным процессам деструкции или спшивания, имеющим место в результате действия ионизирующего излучения на компоненты привитого сополимера в процессе его синтеза. С этой целью нами были синтезированы радиационным методом привитые сополимеры на основе ацетилцеллюзы и винилпирролидона и изучена их растворимость, а также плотность, вязкость растворов и термомеханические свойства.

Для синтеза привитых сополимеров был использован метод одновременного облучения смеси полимера и мономера в отсутствие кислорода воздуха. Характеристическая вязкость ацетилцеллюзы (содержание связанной уксусной кислоты 53,6%) в ацетоне при 25° составляла 1,54. N-Винилпирролидон перед использованием очищали от ингибиторов перегонкой в вакууме, т. кип. 82—84/8 мм, n_D 1,5070, d^{20} 1,0448. Облучение проводили γ -лучами источника Co^{60} в интервале доз от 0,25 до 4,0 Мрад; интенсивность излучения составляла 50 рад/сек. Для выделения привитого сополимера в чистом виде реакционную смесь после облучения экстрагировали сначала водой для удаления гомополимера поливинилпирролидона (ПВП), а затем ацетоном для удаления не вошедшей в реакцию сополимеризацию ацетилцеллюзы.

Состав привитых сополимеров определяли на основании анализа образцов на содержание азота по методу Кельдаля.

Как видно из табл. 1, при весовом соотношении ацетилцеллюзы к винилпирролидону 1 : 2 увеличение веса исходного полимера и выход привитого сополимера повышаются с увеличением дозы облучения, достигая своего предельного значения при дозе 2,0 Мрад, а затем оба эти значения изменяются незначительно в интервале доз 2,0—4,0 Мрад. Такая зависимость выхода привитого сополимера свидетельствует о достижении равновесной концентрации растущих цепей в указанном интервале доз облучения. Из табл. 1 также видно, что с увеличением концентрации мономера при постоянной дозе облучения выход привитого сополимера возрастает, что, вероятно, объясняется увеличением молекулярного веса привитых цепей.

Таблица 1

Влияние дозы облучения и концентрации мономера на выход привитого сополимера

Доза облучения, Мрад	Исходное весовое соотношение полимер : мономер	Привес после экстракции гомополимера ПВП, %	Выход привитого сополимера, %	Содержание азота, %	Состав привитого сополимера, %	
					ацетилцеллюлоза	ПВП
0,25	1:2	98,0	58,2	6,80	46,0	54,0
0,50	1:2	143,0	77,2	6,88	45,4	54,6
0,75	1:2	149,0	79,5	6,98	44,6	55,4
1,0	1:2	144,6	78,7	7,12	43,5	56,5
2,0	1:2	184,8	86,4	7,38	41,5	58,5
3,0	1:2	188,3	89,6	7,89	37,4	62,6
4,0	1:2	194,0	87,5	8,20	34,9	65,1
1,0	1:1	23,2	30,2	4,16	67,0	33,0
1,0	1:1,25	28,8	37,1	4,42	64,9	35,1
1,0	1:1,5	36,6	48,6	5,02	61,0	39,0

Таблица 2

Растворимость привитых сополимеров

Доза облучения, Мрад	Содержание ПВП в привитом сополимере, %	Теплота растворения, кал/г				$d_1, \text{г/см}^3$	$[n]$ в ДМФ
		ацетон	метанол	дихлорэтан	диметилформамид (ДМФ)		
—	0	6,5	5,4	3,3	14,2	1,1179	2,03
0,25	54,0	-4,8	4,8	-0,4	4,0	1,2153	1,35
0,50	54,6	-4,5	4,8	-0,3	3,2	1,2258	1,07
0,75	55,4	-3,7	4,3	-0,8	2,3	1,2315	0,98
1,0	56,5	-3,7	4,0	-0,4	2,0	1,2274	1,10
2,0	58,5	-3,7	2,8	-0,4	0,8	1,2211	0,96
3,0	62,6	-4,9	2,8	-1,4	2,0	1,2191	1,21
4,0	65,1	-5,7	2,2	-1,5	2,7	1,2196	1,45
1,0	33,0	-1,4	2,0	0,4	5,9	1,1945	1,39
1,0	35,1	-2,1	2,5	-0,5	4,8	1,2036	—
1,0	39,0	-2,4	3,2	-0,6	4,1	1,2115	1,37
1,0	100,0	-6,2	5,0	0,4	5,6	1,2045	Нерастворим

Качественное изучение растворимости показало, что привитые сополимеры не растворяются в растворителях, характерных для исходных гомополимеров. Растворение наблюдается только в растворителях, являющихся общими для полимеров, составляющих привитый сополимер (диметилформамид, пиридин, хлороформ).

Для термодинамического изучения растворимости полученных продуктов были определены интегральные теплоты набухания и растворения привитых сополимеров с помощью микрокалориметра типа Шотки и сняты изотермы сорбции на весах Макбена.

Согласно данным интегральных теплот набухания и растворения (табл. 2) резкое изменение растворимости привитых сополимеров вызвано уменьшением отрицательных значений энергетической составляющей ($\Delta\bar{H}_1$) термодинамического потенциала растворителя. Так, ацетилцеллюлоза растворяется в ацетоне с выделением тепла (+6,5 кал/г), тогда как привитые сополимеры ацетилцеллюлозы и винилипирролидона набухают в ацетоне с отрицательным тепловым эффектом. Это уменьшение теплового эффекта обусловлено присутствием в привитом сополимере поливинилипирролидонового компонента, который взаимодействует с ацетоном с поглощением тепла (-6,2 кал/г). Очевидно, что энтропийная составляю-

щая будет меньше для привитого сополимера по сравнению с исходным полимером. В случае дихлорэтана абсолютные значения $\Delta\bar{Z}_1$, вычисленные по изотермам сорбции (рис. 1), в системе ДХЭ — привитый сополимер меньше, чем в системе ДХЭ — ацетилцеллюлоза, как это видно из табл. 3. Причем с увеличением содержания привитого ПВП в сополимере абсолютные значения $\Delta\bar{Z}_1$ уменьшаются, что свидетельствует об уменьшении растворяющей способности растворителя к привитому сополимеру с ростом прививки. Уменьшение $\Delta\bar{Z}_1$ обусловлено уменьшением отрицательных значений энергетической составляющей термодинамического потенциала,

так как (по данным табл. 2) положительный тепловой эффект взаимодействия ацетилцеллюлозы с ДХЭ сменился отрицательным тепловым эффектом, близким к нулю для привитого сополимера.

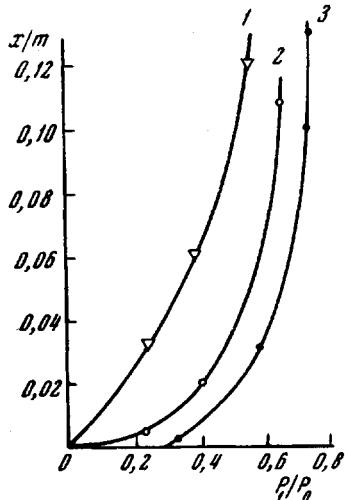


Рис. 1

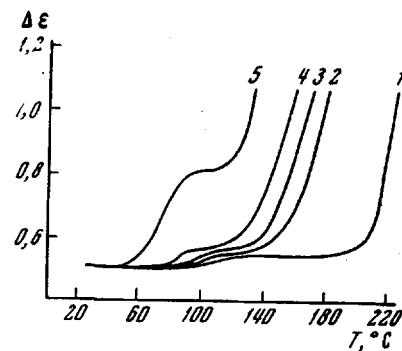


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции дихлорэтана исходной ацетилцеллюлозой и привитыми сополимерами ацетилцеллюлозы — ПВП, полученными при дозе облучения 1 Мрад:

1 — ацетилцеллюлоза; 2 — сополимер, содержащий 33,0% и 3 — 56,5% ПВП;
 x/m — количество сорбированного растворителя; P_1/P_0 — относительная упругость пара растворителя

Рис. 2. Термомеханические кривые привитых сополимеров ацетилцеллюлоза — ПВП, полученных при дозе облучения 1 Мрад:

1 — ацетилцеллюлоза; 2 — 33,0% ПВП; 3 — 39,0% ПВП; 4 — 56,5% ПВП; 5 — ПВП

Кроме того, из данных, представленных в табл. 3, можно видеть, что энтропийная составляющая $T\Delta\bar{S}_1$ растворителя в системе ДХЭ — ацетилцеллюлоза отрицательна в области высоких концентраций полимера, что обычно свидетельствует о жесткой рыхлоупакованной структуре полимера. И если принять, что для привитых полимеров $\Delta\bar{Z}_1 = -T\Delta\bar{S}_1$, так как интегральные теплоты набухания привитых сополимеров в ДХЭ близки к нулю, то $T\Delta\bar{S}_1$ для привитых сополимеров имеют положительные значения. Следовательно, с ростом прививки к ацетилцеллюлозе относительно гибкого ПВП наблюдается уменьшение отрицательных значений $T\Delta\bar{S}_1$ и переход их в положительную область, что способствует процессу растворения.

Результаты тепловых эффектов набухания и растворения привитых сополимеров указывают также на изменение структуры исходного полимера в результате акта прививки. Значительные тепловые эффекты растворения ацетилцеллюлозы в ацетоне (+6,5 кал) и ДМФ (+14,2 кал/г) свидетельствуют о рыхлоупакованной структуре полимера, тогда как для привитых сополимеров наблюдается значительное понижение этих величин. В ДХЭ наблюдается даже небольшой отрицательный тепловой эффект набухания, несмотря на то, что составляющие компоненты привитого сополимера взаимодействуют с ДХЭ с выделением тепла.

Действительно, опытные данные определения удельных весов сополимеров указывают на уплотнение структуры исходного полимера в результате акта прививки (табл. 2), причем для привитых сополимеров, полученных при одной дозе облучения ($1,0 \text{ Mrad}$), плотность увеличивается с увеличением содержания ПВП, а для привитых сополимеров, получаемых при различных дозах облучения ($0,25$ — $4,0 \text{ Mrad}$), плотность сначала уве-

Таблица 3

Изменение удельных парциальных термодинамических функций взаимодействия растворителя (ДХЭ) с исходной ацетилцеллюлозой и привитыми сополимерами

Весовая доля полимера	Ацетилцеллюлоза			Привитые сополимеры, содержание соответственно	
	$\Delta \bar{H}_1$	$\Delta \bar{Z}_1$	$T \Delta \bar{S}_1$	$33,0\%$ ПВП $\Delta \bar{Z}_1$	$56,5\%$ ПВП $\Delta \bar{Z}_1$
0,99	-13,4	-15,9*	2,5	-6,9	-4,8
0,97	-13,4	-9,0	-4,4	-4,3	-3,1
0,95	-10,4	-6,2	-4,2	-3,3	-2,3
0,94	-9,6	-5,5	-4,1	-3,0	-2,1
0,93	-8,6	-4,7	-3,9	-2,8	-1,9
0,92	-7,6	-3,9	-3,7	-2,6	-1,8
0,89	-5,7	-3,3	-2,4	-2,2	-1,7

* Определяется по методике, предложенной в работе Тагер [3].

личивалась, а затем уменьшалась. Это, по-видимому, обусловлено различным отношением к действию излучения компонентов привитого сополимера. Ацетилцеллюлоза деструктируется под действием излучения.

Доза облучения, Mrad :	0	0,1	1,0	2,0	4,0
[η] в смеси метиленхлорид:					
:метанол (9 : 1)	2,68	2,54	2,48	2,20	2,08

ПВП, очевидно, должен сплавляться [4]. На это указывает и то обстоятельство, что полимер ПВП, полученный облучением мономера дозой в 1 Mrad , оказался нерастворимым ни в одном растворителе. По-видимому, при повышенных дозах облучения преобладающим будет деструкция цепей основного полимера.

Оказалось, что для растворителя, имеющего средство к общим компонентам привитого сополимера, изменение тепловых эффектов в ряду привитых сополимеров определяется изменением плотности. Так, в ДМФ уменьшению тепловых эффектов соответствует увеличение плотности, и наоборот. В ацетоне и метаноле (растворители гомополимеров) тепловые эффекты набухания привитых сополимеров, полученных при одной дозе облучения, определяются составом, т. е. с повышением содержания компонента, к которому имеется средство растворителя, тепловой эффект увеличивается. Для привитых сополимеров, полученных при различных дозах облучения ($0,25$ — $4,0$), положительный тепловой эффект набухания в метаноле уменьшается, несмотря на увеличение содержания ПВП. В ацетоне отрицательный тепловой эффект, как видно из табл. 2, сначала уменьшается, а затем увеличивается. Эти данные свидетельствуют о том, что растворимость привитых сополимеров, полученных радиационным методом, характеризуется более сложными закономерностями, определяемыми различным отношением (в зависимости от дозы облучения) компонентов привитого сополимера к действию излучения.

Из данных табл. 2 также видно, что характеристическая вязкость растворов привитых сополимеров меньше, чем основного полимера, причем

с увеличением содержания привитого ПВП $[\eta]$ их растворов уменьшается. Влиянием дозы облучения это объяснить нельзя, так как уменьшение $[\eta]$ наблюдается не только для привитых сополимеров, полученных при различных дозах облучения, но и для образцов, полученных при одной дозе облучения. Такое изменение вязкости, по-видимому, обусловлено изменением степени гибкости цепей основного полимера. Поскольку ацетилцел-

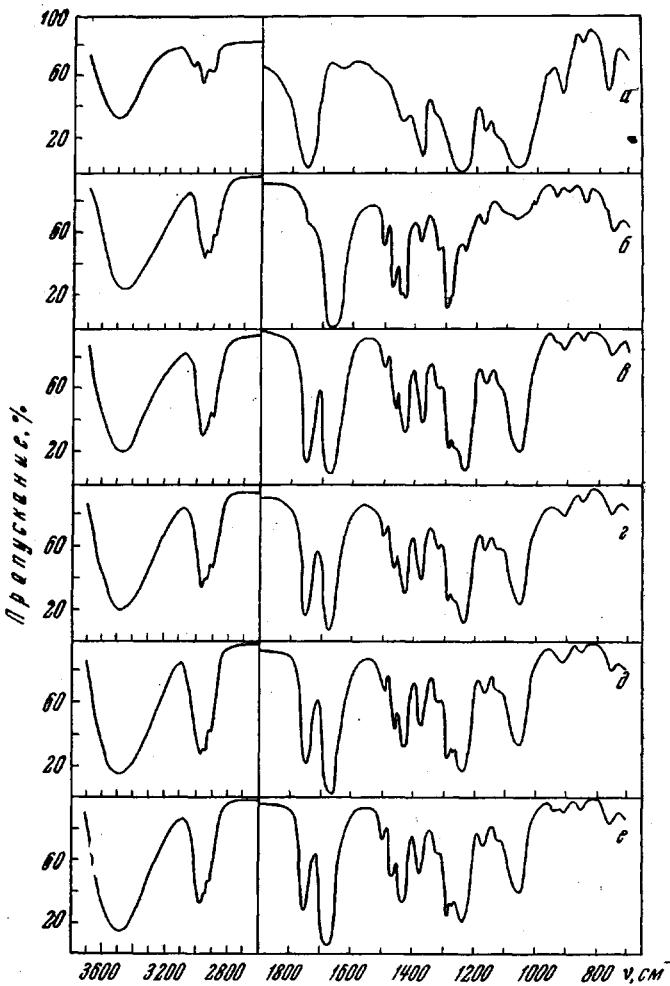


Рис. 3. ИК-спектры привитых сополимеров ацетилцеллюлозы — ПВП, полученных при различных дозах облучения:

- a* — ацетилцеллюлоза; *b* — ПВП; *c* — 54,0% ПВП, 0,25 Мрад;
- d* — 56,5% ПВП, 1,0 Мрад; *e* — 58,5% ПВП, 2,0 Мрад;
- f* — 65,1% ПВП, 4,0 Мрад

люлоза представляет собой полярный полимер с жесткими цепями, то, по-видимому, уменьшение $[\eta]$ растворов объясняется увеличением гибкости цепей ацетилцеллюлозы при прививке к нему относительно гибкоцепного ПВП, в результате чего увеличивается способность цепей принимать различные конфигурации в растворе. На увеличение степени гибкости цепей ацетилцеллюлозы при прививке к нему ПВП указывают и термомеханические кривые привитых сополимеров, из которых видно, что с увеличением содержания ПВП в сополимере температура стеклования их понижается (рис. 2).

Таким образом, полученные результаты показывают, что свойства привитых сополимеров, полученных радиационным методом, определяются не

только природой составляющих полимеров, но и, особенно, действием излучения на компоненты привитого сополимера.

На рис. 3 приведены ИК-спектры сополимеров ацетилцеллюлозы с N-винилпирролидоном, полученных при различных дозах облучения. Образцы для получения спектров готовились по методу прессования с KBr [5]. Запись спектров производилась на инфракрасном двухлучевом спектрофотометре UR-10 в областях $3700-2600 \text{ см}^{-1}$ (призма из LiF) и $1800-700 \text{ см}^{-1}$ (призма из NaCl). Для сравнения со спектрами поглощения сополимеров приведены ИК-спектры исходных веществ — ацетилцеллюлозы и поливинилпирролидона.

Характерной особенностью в ИК-спектре ПВП является наличие поглощения в области гидроксильных групп ($3700-3200 \text{ см}^{-1}$), включенных в водородную связь, которое связано, по-видимому, с присоединением гидроксильных групп на концах макромолекул гомополимера, вследствие большой гидрофильной способности поливинилпирролидона. Деформационные колебания OH-групп проявляются в области $1100-1000 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре ПВП.

В литературе известно образование гидроксильных радикалов под действием радиации, а участие их в радиационно-химических реакциях впервые было показано Дейктона [4], который наблюдал образование гидроксильных групп в полиакрилонитриле при облучении γ -лучами водных растворов акрилонитрила.

Увеличение дозы облучения до 4 Mrad не оказывает влияние на изменение ИК-спектра ацетилцеллюлозы, хотя, как было указано выше, последняя частично деструктирует под действием радиации.

ИК-спектры подтверждают образование привитых сополимеров ацетилцеллюлозы и N-винилпирролидона, где имеются полосы поглощения, характерные как для ацетилцеллюлозы, так и для ПВП.

При сопоставлении ИК-спектров привитых сополимеров со спектром исходной ацетилцеллюлозы видно появление ряда новых полос поглощения: $2960; 1675; 1498; 1465; 1430; 1320$ и 1292 см^{-1} , причем с увеличением дозы облучения увеличивается их интенсивность. Увеличение интенсивности указанных выше полос поглощения связано с увеличением содержания поливинилпирролидона в сополимере, параллельно с уменьшением интенсивности полос поглощения, характерных для ацетилцеллюлозы ($3700-3200; 1750; 1380; 1240; 1150; 905 \text{ см}^{-1}$).

Поглощение в области $3700-3200 \text{ см}^{-1}$ (гидроксильных групп, включенных в водородную связь) является сложным, вследствие наложения на поглощение гидроксильных групп вторичного ацетата целлюлозы поглощения гидроксильных групп, образующихся на концах цепей привитого гомополимера ПВП. Поэтому интенсивность поглощения в этой области возрастает в процессе прививки как результат увеличения содержания ПВП в сополимере.

Увеличение содержания ПВП в сополимере наглядно видно по уменьшению интенсивности полосы поглощения 1750 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям C=O-групп ацетилцеллюлозы.

Выходы

1. Впервые радиационно-химическим методом синтезированы привитые сополимеры на основе ацетилцеллюлозы и N-винилпирролидона. Показано, что прививка винилпирролидона к ацетилцеллюлозе протекает с высокими выходами и высоким содержанием прививаемого компонента.

2. Резкое ухудшение растворимости привитого сополимера по сравнению с исходным полимером вызвано уменьшением отрицательных значений энергетической составляющей термодинамического потенциала, изменение которых в ряду привитых сополимеров, полученных при различных дозах облучения, определяется не только соотношением компонентов, но и раз-

личным отношением их (в зависимости от дозы облучения) к ионизирующему излучению.

3. Показано, что характеристическая вязкость растворов привитых сополимеров меньше, чем основного полимера. Увеличение содержания привитого поливинилпирролидона (ПВП) в сополимере приводит к уменьшению характеристической вязкости растворов.

4. ИК-спектры подтверждают образование привитых сополимеров. Прививка N-винилпирролидона к ацетилцеллюзой осуществляется с образованием OH-групп на концах цепей привитого ПВП, вследствие гидрофильной способности ПВП, о чем свидетельствует увеличение интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, включенных в водородную связь.

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

Поступила в редакцию
26 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960, стр. 171.
2. Х. У. Усманов, Р. С. Тиллаев, У. Н. Мусаев, Высокомолек. соед., 7, 1310, 1965.
3. А. А. Тагер, Ж. Дамбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
4. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959, стр. 157, 160.
5. R. T. O'Connell, E. F. Due, E. R. MacCall, Analyt. Chem., 29, 998, 1957.

SYNTHESIS AND STUDYING OF GRAFT-COPOLYMERS OF ACETYLCELLULOSE AND N-VINYLPYRROLIDONE

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

Summary

Graft-copolymers of acetylcellulose and N-vinylpyrrolidone of different composition have been synthesized by radiation method.

Solubility, integral heats of swelling and dissolving, density, intrinsic viscosity, thermodynamic properties of the polymers and their dependence on irradiation dose have been determined. Infrared spectra of the polymers in dependence on dose are given.