

УДК 541.64 : 542.952/.954

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ
С ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ

С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. П. Ларин,
М. Н. Хасанханова, Г. М. Козин, Ф. Ф. Нургалиева,
Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов

Широкие возможности метода привитой сополимеризации, позволяющего сочетать в привитом сополимере макромолекулы различной химической природы, сделали его практически универсальным. Благодаря этому, данный метод часто используется для синтеза новых полимерных материалов на основе полимеров, уже нашедших широкое применение. Важное место среди таких полимеров занимает ацетилцеллюлоза (АЦ), вопросам модификации которой методами прививки различных виниловых мономеров посвящен ряд работ [1—4]. Ранее нами было сообщено о прививке винилпиридина [5] и винилпирролидона [6] к этому полимеру. Определенный интерес представляют привитые сополимеры АЦ с поливинилацетатом (ПВА), подробные данные о свойствах которых в литературе отсутствуют, хотя и имеются указания на возможность достижения эффекта модификации путем сочетания этих полимеров [7—9].

В данной работе сообщается о результатах исследования физико-химических свойств привитых сополимеров АЦ — ПВА, синтезированных с использованием ионизирующего излучения.

Экспериментальная часть

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 АЦ в ацетоне при 25° равнялась 1,54. Винилакетат перед использованием очищали от ингибитора обычной перегонкой. Физико-химические показатели его соответствовали литературным данным.

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 10,0 $M\text{рад}$ и мощности доз 8, 13, 70, 114 $\text{рад}/\text{сек}$. Отдельные опыты проводили в присутствии метанола и диметилформамида. Для определения привеса продукты привитой сополимеризации подвергали длительной экстракции метанолом для отделения гомо-ПВА, и степень прививки выражали как отношение привеса к весу исходного полимера.

Подробную методику измерений физико-химических свойств мы уже описывали ранее [5, 6].

В ходе опытов по синтезу привитых сополимеров изучали влияние дозы и мощности дозы, природы растворителя и соотношения полимер : мономер. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1. Было установлено, что при всех использованных дозах облучения (0,1—10,0 $M\text{рад}$) имела место практически полная конверсия мономера, и привес после облучения не зависел от дозы облучения. Привес же после экстракции гомо-ПВА (рис. 1, кривые 1—3) резко растет в области малых доз облучения, при которых мономер начинает интенсивно вовлекаться в реакции прививки и гомополимеризации, а затем почти не изменяется при полном исчерпании мономера. Такая картина является следствием высокой радиационной чувствительности системы полимер — мономер и протеканием реакции прививки во всей массе полимера вследствие хорошей набухаемости АЦ в мономере.

Сопоставление кривых 1, 2 и 4 показывает, что увеличение мощности дозы понижает степень прививки за счет возрастания вероятности обрыва полимерных цепей. Однако в некоторых опытах было отмечено возрастание степени прививки при переходе от мощности дозы от 8 к 19 рад/сек. Это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить преобладающим

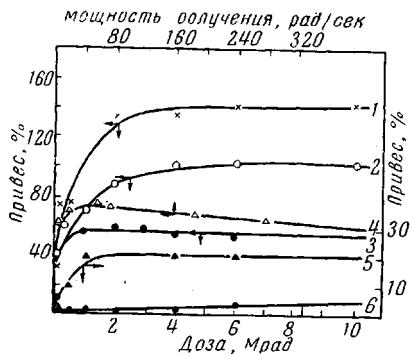


Рис. 1

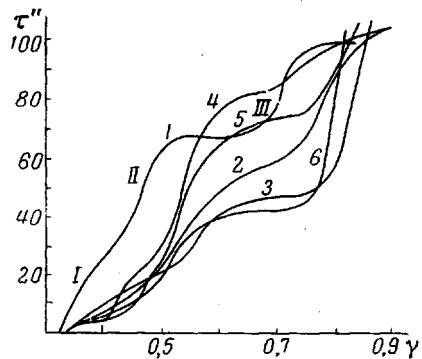


Рис. 3

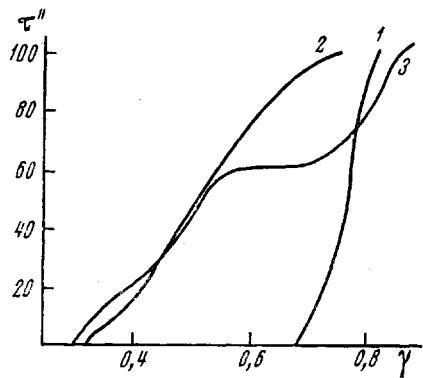


Рис. 2

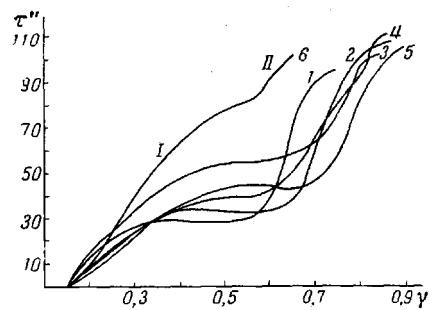


Рис. 4

Рис. 1. Влияние условий синтеза на привес:

1, 2 — соотношение полимер : мономер = 1 : 2; 19 и 70 рад/сек соответственно; 3 — 1 : 3; 19 рад/сек; 4 — при различных мощностях доз: 8, 19, 50, 70, 185, 285 рад/сек; 5, 6 — в присутствии метанола и диметилформамида, соотношение полимер : мономер : растворитель = 1 : 1,5 : 1,5

Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования АЦ (1), ПВА (2) и их механической смеси (3)

Рис. 3. Кривые турбидиметрического титрования (1—6) реакционной смеси, полученной после облучения при дозах 0,1; 0,25; 0,5; 2,0; 4,0; 10,0 Мрад соответственно; I—III — см. текст

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования продуктов, отмытых от гомо-ПВА. Обозначения кривых те же, что и на рис. 3, I и II — см. текст

влиянием реакции инициирования, когда с ростом мощности дозы растет накопление свободных радикалов в единицу времени в макромолекуле полимера. Однако, как подчеркивала Зайцева и др. [10], однозначного влияния мощности дозы на эффективность прививки установить не удалось, оно зависит от специфики изучаемых систем.

Данные рис. 1 показывают также, что увеличение содержания мономера в полимер — мономерной смеси и добавление в эту систему таких растворителей, как метанол и диметилформамид (соотношение мономер — растворитель равно 1,5 : 1,5), приводят к уменьшению степени прививки,

так как в этих условиях имеет место увеличение выхода гомополимера в первом случае за счет избытка мономера, во втором — за счет увеличения выхода свободных радикалов, образующихся из молекул растворителя.

Как известно, синтез привитых сополимеров в большинстве случаев приводит к получению смесей, содержащих одновременно с привитым сополимером соответствующие гомополимеры. Поэтому для доказательства

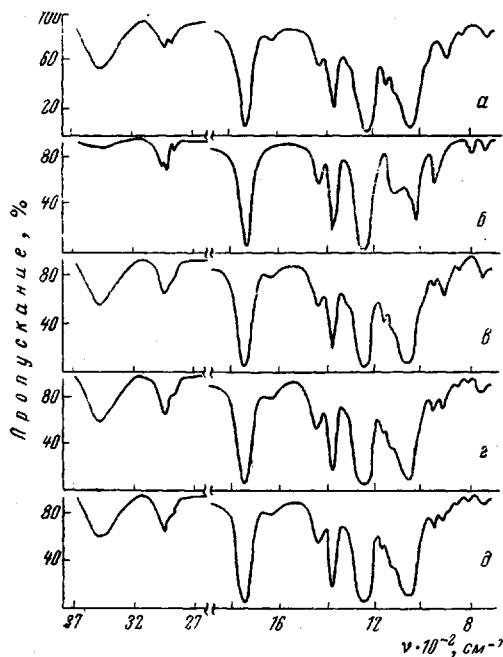


Рис. 5. ИК-спектры поглощения привитых сополимеров АЦ — ПВА:
а — АЦ, б — ПВА, в — 6,0% ПВА,
г — 35,78% ПВА, д — 1,0 Мрад, е —
37,36% ПВА, 2,0 Мрад

наличия привитого сополимера в смеси продуктов использовали метод турбидиметрического титрования, применяя систему ацетон (растворитель) — петролейный эфир (осадитель). На пригодность данной системы для турбидиметрического титрования указывают кривые рис. 2, из которых видно, что пороги осаждения АЦ и ПВА значительно отличаются, и кривая титрования механической смеси имеет явно выраженный изгиб.

На рис. 3 представлены кривые титрования реакционной смеси, полученной после облучения и содержащей смесь исходной АЦ, привитого сополимера и гомо-ПВА. Можно видеть, что они состоят из ветвей I — III, причем ветвь I соответствует выпадению гомо-ПВА, II — выпадению привитого сополимера и III — выпадению АЦ. Эти данные показывают, что в смеси, полученной после облучения, имеется третий компонент, являющийся привитым сополимером АЦ — ПВА. Кривые титрования продуктов, отмытых от гомо-ПВА метанолом, состоят из двух ветвей (рис. 4), соответствующих выпадению привитого сополимера и АЦ.

Ветвь I, соответствующая привитому сополимеру, значительно смещена в сторону меньших γ , доходящих до 0,1 γ по сравнению с чистым ПВА, для которого порог осаждения равен 0,3 γ . Это, очевидно, можно объяснить тем обстоятельством, что при титровании реакционной смеси после облучения, содержащей значительное количество гомо-ПВА, выпадение привитого сополимера из раствора задерживается вследствие избытка гомо-ПВА. В отсутствие же последнего привитый сополимер начинает выпадать при меньших γ . Этот факт также свидетельствует об ухудшении ра-

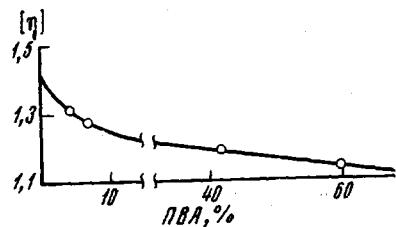


Рис. 6. Характеристическая вязкость привитых сополимеров в ацетоне

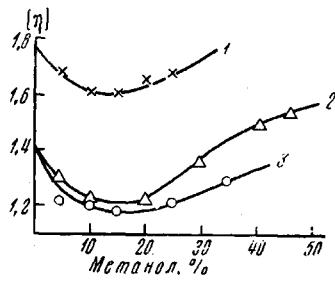


Рис. 7. Влияние содержания метанола на характеристическую вязкость ПВА (1), АЦ (2) и привитого сополимера (3) в смеси ацетон — метанол

воримости привитого сополимера по сравнению с растворимостью гомополимеров. Кроме того, с увеличением дозы облучения высота ветви I растет. Такая пропорциональность мутности раствора количеству привитого сополимера согласуется с результатами синтеза. Ветвь II, соответствующая АЦ, несколько смещена влево, и порог осаждения отличается от такого для исходного полимера, что, очевидно, является следствием выпадения АЦ, содержащей незначительное количество коротких привитых цепей ПВА и потому не выпадающей в основной массе привитого сополимера. Следует добавить, что высота этой ветви уменьшается с ростом прививки, т. е. с ростом дозы облучения увеличивается количество исходного полимера, вовлекаемого в процесс прививки.

На рис. 5 приведены ИК-спектры поглощения АЦ, ПВА и их привитых сополимеров, полученных при различных дозах облучения. Образцы для получения спектров готовили по методу прессования с КВг. Запись спектров производили на инфракрасном двухлучевом спектрометре UR-10 в области $3700-2600 \text{ см}^{-1}$ (призма из LiF), $1800-700 \text{ см}^{-1}$ (призма из NaCl). Для сравнения со спектрами поглощения сополимеров приведены ИК-спектры исходных веществ — АЦ и ПВА. Ввиду того, что АЦ и ПВА содержат одни и те же функциональные группы, весьма сходны их ИК-спектры. Основные различия в ИК-спектрах исходных веществ наблюдаются в областях $3600-3200$, $1200-700 \text{ см}^{-1}$, кроме того, также имеет место некоторое отличие в интенсивностях валентных и деформационных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп. В ИК-спектрах привитых сополимеров АЦ с ПВА указанные выше отличия в интенсивностях слаживаются ввиду наложения полос поглощения АЦ на полосы поглощения ПВА. Диапазоны частот $3000-1000 \text{ см}^{-1}$ во всех образцах привитого сополимера АЦ и ПВА идентичны, и изменения в этом интервале частот не наблюдается. Характерными полосами поглощения для АЦ в привитом сополимере АЦ и ПВА являются области поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, включенных в водородную связь, с максимумом при 3500 и 910 см^{-1} . Для ПВА характерной полосой в сополимере является 954 см^{-1} , по изменению которой можно качественно судить о содержании привитого ПВА в сополимере.

ИК-спектры исследованных нами образцов привитых сополимеров АЦ и ПВА, полученных при интегральных дозах облучения от $0,1$ до 10 Мрад , изменяются незначительно. Однако было замечено, что с увеличением дозы облучения растет интенсивность полосы поглощения 954 см^{-1} , характерной для ПВА, что свидетельствует об увеличении содержания ПВА в привитом сополимере.

Из спектров видно, что увеличение содержания ПВА в привитом сополимере достигает максимума при 2 Мрад , это согласуется с результатом синтеза.

При изучении характеристической вязкости $[\eta]$ растворов привитых сополимеров в ацетоне, являющимся растворителем АЦ и ПВА, было установлено (рис. 6), что $[\eta]$ уменьшается с ростом содержания привитого ПВА в сополимере. Причем такая закономерность наблюдалась для привитых сополимеров, полученных как при одинаковых, так и при разных дозах облучения. По-видимому, это обусловлено увеличением гибкости жестких макромолекул АЦ после прививки к нему гибкоцепного ПВА, в результате чего жесткая макромолекула сворачивается в клубок и вязкость уменьшается, т. е. имеет место явление глобулизации. Известно [11], что наличие внутримолекулярных водородных связей в макромолекулах АЦ обуславливает их высокую скелетную жесткость и тем самым относительно высокую вязкость. В смешанных же растворителях, одним из компонентов которых является спирт, должно происходить разрушение этих связей. Рис. 7 показывает, что при добавлении метанола в раствор АЦ в ацетоне изменение вязкости происходит через минимум в области 15 об. % метанола, что объясняется свертыванием макромолекул АЦ.

вследствие увеличения их гибкости под действием молекул метанола. При дальнейшем повышении содержания спирта в смеси макромолекулы вновь увеличиваются в размерах и вязкость повышается. Из рис. 7 видно, что такое явление имеет место и для привитого сополимера, содержащего 35,8% ПВА, а также для гомо-ПВА. В последнем случае падение вязкости, оче-

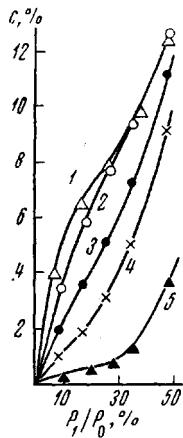


Рис. 8

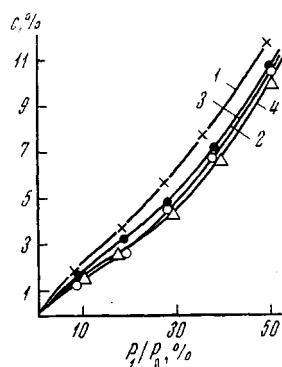


Рис. 9

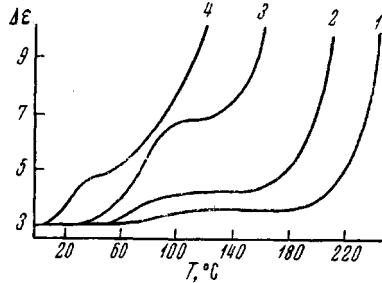


Рис. 10

Рис. 9. Сорбция паров ацетона привитыми сополимерами АЦ - ПВА:
1 - АЦ, 2-5 - привитые сополимеры, содержащие 6,0; 25,1; 43,5 и 59,6% ПВА

Рис. 10. Термомеханические кривые привитых сополимеров АЦ - ПВА:
1 - АЦ, 2, 3 - привитые сополимеры, содержащие 43,1 и 58,9% ПВА, 4 - ПВА

видно, может быть вызвано взаимодействием гидроксильных групп спирта с карбонильными группами ПВА.

При рассмотрении изотерм сорбции ацетона привитыми сополимерами видно (рис. 8), что при увеличении содержания привитого ПВА в сополимере сорбционная способность уменьшается, что, очевидно, обусловлено двумя причинами: 1) уплотнением структуры исходного полимера

Плотность привитых сополимеров АЦ - ПВА

Образец	Доза облучения, Мрад	Мощность дозы, рад/сек	Содержание ПВА, %	Плотность, г/см³
АЦ	—	—	—	1,118
АЦ - ПВА	0,1	8	25,1	1,196
АЦ - ПВА	0,25	8	43,5	1,200
АЦ - ПВА	2,0	8	59,6	1,214
АЦ - ПВА	0,25	19	28,9	1,215
АЦ - ПВА	0,5	19	39,4	1,230
АЦ - ПВА	1,0	19	38,3	1,288
АЦ - ПВА	2,0	19	37,3	1,283
ПВА	—	—	—	1,203

в результате акта прививки; 2) возможностью частичного спшивания в боковых поливинилацетатных цепях, так как ПВА относится к спивающимся под действием излучения полимерам. Подтверждением этого могут служить данные рис. 9, который показывает уменьшение сорбционной способности привитых сополимеров, имеющих приблизительно один и тот

же состав, но синтезированных при разных дозах облучения. Кроме того, данные, приведенные в таблице, показывают, что с увеличением дозы облучения плотность привитых сополимеров увеличивается, и с ростом привитого ПВА в сополимере происходит уплотнение структуры исходного полимера.

Были также изучены термомеханические свойства полученных продуктов. Рис. 10 показывает уменьшение температуры стеклования и температуры текучести привитых сополимеров с ростом привитого ПВА, т. е. имеет место эффект химической пластификации АЦ прививаемым ПВА.

Выводы

1. Изучено влияние дозы и мощности дозы, концентрации и природы растворителя на процесс прививки винилацетата к ацетилцеллюзне.
2. Методами турбидиметрии и ИК-спектроскопии доказано образование привитого сополимера.
3. Установлено, что характеристическая вязкость раствора привитого сополимера уменьшается с ростом прививки, и вязкость как исходного полимера, так и привитого сополимера в смеси растворителей ацетон — метanol уменьшается, проходя через минимум при изменении состава смеси.
4. Показано, что физико-химические свойства привитых сополимеров определяются их составом и дозой облучения, при которой они синтезировались.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
20 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, Н. А. Ивенкова, А. А. Фролова, А. А. Мавсум-Заде, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 6, 1965, 1964.
2. Р. И. Ковалюнас, Р. М. Лившиц, В. А. Ложкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А9, 672, 1967.
3. Н. Н. Дружинина, М. П. Пенькова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., А10, 2743, 1968.
4. В. Станнет, А. Д. Веллонс, Х. Ясуда, Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 58.
5. С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А10, 1823, 1968.
6. С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Т. Ташпулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., А11, 453, 1969.
7. М. Ш. Таирев, Н. В. Канина, Р. И. Хоменко, Б. Э. Геллер, Сб. Научно-исследовательские труды Ташкентского текстильного ин-та, 1967, № 2, 145.
8. Ю. Б. Монаков, С. И. Сленакова, Э. З. Закиров, Б. Э. Геллер, Высокомолек. соед., Б10, 875, 1968.
9. Л. И. Курбанова, А. А. Конкин, Докл. АН АзербССР, 24, 30, 1968.
10. Н. Р. Зайцева, О. М. Климова, И. К. Карпов, А. Д. Журбенко, Высокомолек. соед., Б11, 196, 1969.
11. М. И. Шахпаронов, Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Высокомолек. соед., А9, 1212, 1967.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GRAFT COPOLYMERS OF CELLULOSE ACETATE WITH POLY(VINYL ACETATE)

S. A. Tashmukhamedov, B. U. Sagdullaev, P. P. Larin,
M. N. Khasankhanova, G. M. Kozin, F. F. Nurgalieva,
R. S. Tillaev, Kh. U. Usmanov

Summary

Graft copolymers of cellulose acetate with poly(vinyl acetate) have been synthesized by a radiation-chemical method. The formation of graft copolymers has been proved by turbidimetric titration and IR-spectroscopy. The physico-chemical properties of the products obtained have been studied.