

УДК 541.64:542.952:547.339.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА*A. M. Смирнова, П. И. Зубов, А. В. Уваров,
Т. В. Райкова, Н. М. Кудрявцева*

В работе [1] было показано, что в процессе радикальной полимеризации акрилонитрила (АН) в растворах нитроцеллюлозы (НЦ) происходит образование привитого сополимера, который выпадает из раствора в виде устойчивой дисперсии.

Такую дисперсию удобно использовать в качестве пленкообразователя из-за низкой вязкости, а также в связи с улучшением целого ряда физико-химических свойств пленок [2—4]. Поэтому было интересно расширить исследования в данном направлении и получить более полное представление о механизме процесса. В данной работе сообщаются результаты исследования процесса полимеризации АН в водных растворах поливинилового спирта (ПВС).

Экспериментальная часть

Использовали ПВС с $M = 47\,000$. Водный раствор ПВС предварительно прогревали при 100° в колбе с обратным холодильником в течение 12 час. [5].

Процесс полимеризации АН исследовали в зависимости от концентрации полимера (2—8%) и концентрации мономера (2—14%). В качестве инициатора использо-

Таблица 1

Количество частиц n привитого сополимера в начале и
конце полимеризации в 1 см^3

Реакционная среда	Время, мин.	
	30	90
$n \cdot 10^{-5}$		
4%-ный водный раствор ПВС + 2% АН	8,0	7,16
8%-ный водный раствор ПВС + 4% АН	7,55	6,25

вали персульфат аммония (1% по отношению к АН). Полимеризацию проводили в атмосфере азота при 70° в течение 90 мин. Содержание привитого сополимера определяли весовым методом.

Подсчет частиц дисперсной фазы на ультрамикроскопе проводили по методу Дерягина [6]. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что число частиц в начале и конце процесса полимеризации остается постоянным. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс образования новой фазы привитого сополимера происходит в первый момент полимеризации, а затем наблюдается только рост частиц. Измеренный с помощью спектрографа СФ-4 размер частиц, в зависимости от конверсии мономера и условий полимеризации, находился в пределах 0,08—0,145 $\mu\text{к}$. Было установлено, что при одинаковом химическом составе дисперсии, размер частиц дисперсной фазы больше в том случае, когда полимеризация проходила в более концентрированных растворах. Так, при содержании в дисперсии 20% ПАН, при

полимеризации в 4%-ных растворах ПВС, размер частиц достигал 0,089 мк, если же полимеризация протекала в 8%-ных растворах ПВС, размер частиц составлял 0,139 мк при той же концентрации ПАН.

Результаты и их обсуждение

При исследовании процесса полимеризации АН было установлено, что конверсия мономера в растворах ПВС выше, чем в воде (рис. 1), однако, не зависит от концентрации ПВС. При расчете конечного состава продукта по данным конверсии оказалось, что при одинаковом соотношении полимер : мономер в исходной полимеризационной смеси получаются

продукты одинакового химического состава (табл. 2). При использовании найденной закономерности был получен целый ряд образцов с содержанием ПАН от 20 до 70%.

Для выяснения количества связанных ПВС с прививаемым ПАН дисперсию высушивали и экстрагировали горячей водой в течение 30 час. Затем путем экстрагирования 60%-ным раствором $ZnCl_2$ пытались выделить гомополимер ПАН и определить количество привитого сополимера. Полученные результаты представлены в табл. 2. Как видно, гомополимера ПАН обнаружено не было, так же как и при полимеризации в растворах НЦ [2] и хлорированного поливинилхлорида [3].

Из приведенных данных следует, что образующийся ПАН связывается с ПВС.

Рис. 1. Зависимость степени превращения АН (α) от продолжительности полимеризации в воде (1); в 2 (2), 4 (3) и 8%-ном растворе ПВС (4)

При этом установлено, что в химическое взаимодействие с АН вступает не весь ПВС, а лишь его часть, а именно 38% от исходной концентрации полимера в реакционной смеси. Эти результаты свидетельствуют о том, что не все макромолекулы ПВС принимают участие в привитой полимериза-

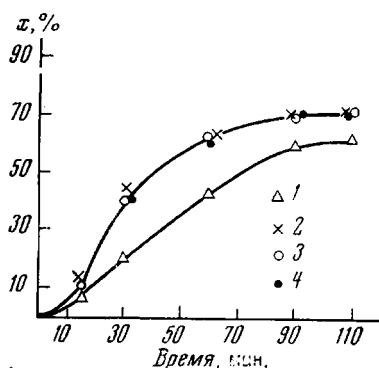


Таблица 2

Анализ продуктов полимеризации

Образец, №	Состав полимеризационной смеси, %		Соотношение полимер : мономер	Концентрация ПАН в продукте, %	Количество ПВС, связанного с ПАН, % от исходного	Содержание гомополимера ПАН	М боковых цепей ПАН	Состав привитого сополимера, %	
	полимер	мономер						ПВС	ПАН
1	4	2	1:0,5	20	38	0	23 000	60	40
2	8	4	1:0,5	20	37	0	39 100	60	40
3	4	3,2	1:0,8	37	38	Следы	41 600	40	60
4	8	6,4	1:0,8	39	39	0	98 000	38	62
5	2,8	4	1:1,4	50	40		54 600	29	71
6	5,6	7,8	1:1,4	50	38		118 300	27	73
7	2,8	7	1:2,5	70	40	Следы	170 000	16	84
8	5,6	14	1:2,5	70	40	0	314 000	16	84

ции. Можно предположить, что прививка происходит на поверхности надмолекулярных структур [7, 8]. Тогда становится понятным и ускорение процесса превращения АН в растворах ПВС, а также и в растворах ряда других полимеров [3] по сравнению с полимеризацией в чистых растворах.

рителях. По-видимому, ускорение процесса полимеризации следует отнести за счет повышения вязкости среды, способствующей замедлению обрыва растущих цепей в результате их рекомбинации.

В полученных привитых сополимерах был определен молекулярный вес боковых цепей ПАН вискозиметрическим методом после проведения деструкции основной цепи ПВС [9].

Как видно из табл. 2, в продуктах одинакового состава молекулярный вес боковых привитых цепей различен, если полимеризация проходила из растворов ПВС разной концентрации. Так в привитом сополимере с 40% ПАН при полимеризации из 4%-ных растворов ПВС, молекулярный вес боковых цепей составляет 22 000, а при полимеризации из 8%-ных растворов $M = 39\ 080$ почти в два раза выше. Такая же закономерность наблюдается и в остальных трех парах привитых сополимеров с различным содержанием ПАН.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что привитые сополимеры одинакового химического состава, полученные из растворов ПВС разной концентрации, имеют разный молекулярный вес боковых цепей ПАН, а именно длина боковых цепей привитых сополимеров меньше и следовательно число их больше при полимеризации из менее концентрированных растворов ПВС.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование двух образцов 1 и 2 (табл. 2) привитых сополимеров одинакового химического состава с различным молекулярным весом боковых цепей привитого ПАН подтверждает высказанное предположение.

Образцы для спектральных исследований готовили прессованием с КВг в соотношении от 0,5 : 10 до 1 : 10. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-10.

В спектре ПАН полосы поглощения при 1247, 1375 и 1457 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям связей CH и CH_2 , а полоса поглощения при 2237 см^{-1} — к валентным колебаниям нитрильной группы (рис. 2) [10].

В спектре ПВС интенсивные полосы поглощения при 856, 1100 см^{-1} характеризуют валентные колебания связей C—C, C—O, а при 1326 и 1430 см^{-1} — деформационные колебания C—H [11]. Следует отметить, что на сильную полосу поглощения C—O при 1100 см^{-1} с высокочастотной стороны накладывается полоса поглощения, которая проявляется в виде «уступа» при 1144 см^{-1} . Полоса поглощения при 1144 см^{-1} свидетельствует о наличии эфирных связей C—O—C между отдельными молекулами, возникающих в результате термического спшивания цепей при отщеплении воды. Интенсивность полосы поглощения при 1144 см^{-1} зависит от количества связей C—O—C в полимере [11].

При сопоставлении спектров гомополимеров ПВС и ПАН с привитым сополимером видно, что в спектрах последних имеются полосы поглощения, характерные как для ПАН, так и для ПВС. Большая часть полос поглощения ПАН перекрывается более интенсивными полосами поглощения ПВС, кроме полосы поглощения нитрильной группы в области 2237 см^{-1} .

Из спектров привитых сополимеров можно видеть, что интенсивность полосы поглощения при 1144 см^{-1} , свидетельствующей, как указывалось выше, о наличии эфирных связей C—O—C между макромолекулами, в образце 1 заметно больше, чем в образце 2, в котором она почти не проявляется. Это свидетельствует о большем содержании связей C—O—C в образце 1. По-видимому, увеличение содержания эфирных связей в образце 1 привитого сополимера, полученного при полимеризации из более разбавленных растворов по сравнению с образцом 2, следует отнести к большему количеству связей привитого ПАН с макромолекулами ПВС.

Представляло интерес выяснить влияние величины молекулярного веса ПАН на свойства модифицированного ПВС.

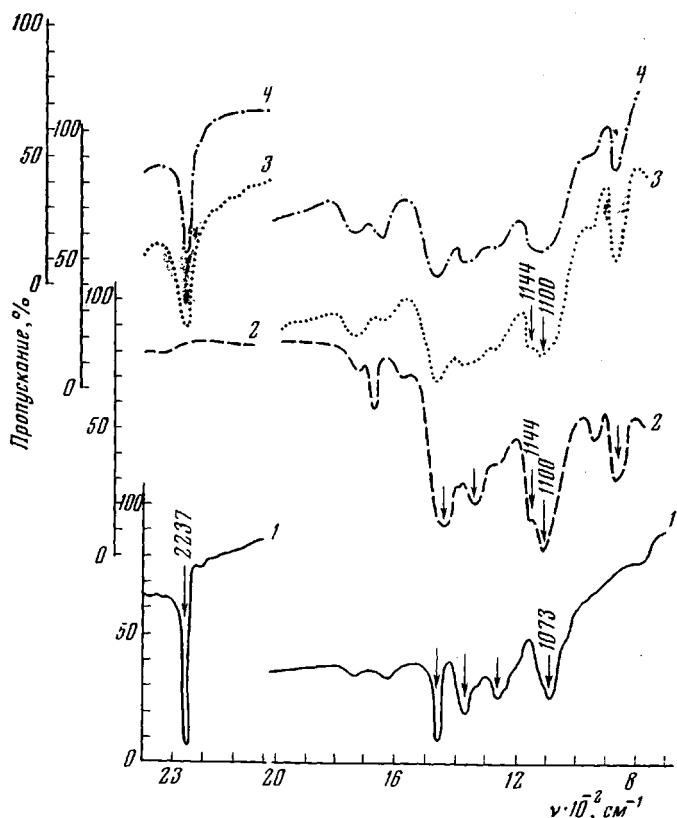


Рис. 2. ИК-спектры ПАН (1); ПВС (2); образцов 1 (3) и 2 (4)

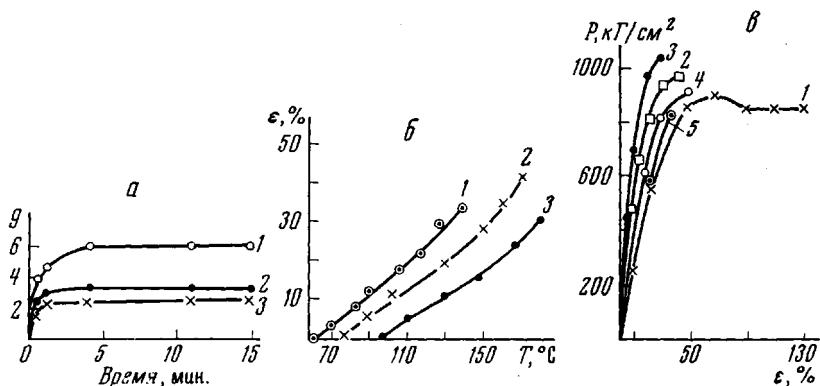


Рис. 3. Кинетика набухания (а), термомеханические (б) и механические (в) свойства ПВС и его привитых сополимеров:

а: 1 — ПВС; 2 — образец 1; 3 — образец 2 (g — набухание g растворителя/г полимера); б: 1 — ПВС; 2 — образец 2; 3 — образец 4 (ϵ — деформация); в: 1 — ПВС; 2 — привитый сополимер, содержащий 10% ПАН с $M = 1.1 \cdot 10^4$; 3 — то же с 10% ПАН и $M = 1.9 \cdot 10^4$; 4 — образец 1; 5 — образец 2 (P — напряжение)

На рис. 3, а приведены данные о набухании пленок, содержащих одинаковое количество ПАН с разным молекулярным весом.

Видно, что наибольшее уменьшение величины набухания наблюдается в пленках, содержащих макромолекулы ПАН с большим молекулярным весом. Аналогичная закономерность наблюдается при исследовании термомеханических и прочностных свойств модифицированного ПВС (рис. 3, б, в).

Из данных рис. 3, б видно, что температура стеклования образцов, содержащих 38% ПАН с $M = 9,8 \cdot 10^4$, на 20° выше температуры стеклования образца того же состава с $M = 4,1 \cdot 10^4$.

Из рис. 3, в видно, что более высокие значения молекулярного веса ПАН приводят к более резкому повышению прочности.

Выводы

1. Исследован процесс полимеризации акрилонитрила (АН) в растворах поливинилового спирта (ПВС) различной концентрации. Обнаружено возникновение устойчивой дисперсии, в которой число частиц в процессе полимеризации остается неизменным. Полимеризация АН в водных растворах ПВС протекает быстрее по сравнению с полимеризацией в воде.

2. Показано, что количество связанныго ПВС полиакрилонитрилом составляет 38% от исходной концентрации ПВС и не зависит от концентрации мономера.

3. Установлено, что с увеличением концентрации ПВС число активных центров, принимающих участие в процессе привитой сополимеризации, уменьшается, а молекулярный вес привитого АН увеличивается.

4. Обнаружено, что образцы привитого сополимера, содержащие цепи ПАН с большим молекулярным весом, обладают меньшей величиной равновесного набухания, большим значением температуры стеклования и механической прочности по сравнению с образцами, у которых молекулярный вес цепей полиакрилонитрила меньше.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
15 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Бродова, П. И. Зубов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, А. М. Смирнова и др., Авт. свид. 177608, 1964; Бюлл. изобретений, 1965, № 1.
2. П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Э. И. Бродова, Т. В. Райкова, Н. М. Блохина, Высокомолек. соед., А10, 2629, 1968.
3. П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова, Высокомолек. соед., 7, 1344, 1965.
4. А. М. Смирнова, П. И. Зубов, Т. В. Райкова, Г. А. Китаева, З. Е. Шепеняна, Высокомолек. соед., Б10, 170, 1968.
5. В. И. Кленин, О. В. Кленина, В. В. Галактионов, Высокомолек. соед., 8, 1574, 1966.
6. Н. М. Кудрявцева, Б. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 25, 832, 1963.
7. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
8. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1968.
9. Г. Г. Данелян, Р. М. Лившиц, Высокомолек. соед., 8, 1501, 1966.
10. G. J. Liang, S. Krishn, J. Polymer Sci., 31, 513, 1958.
11. Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960.

INVESTIGATION OF ACRYLONITRILE GRAFT COPOLYMERIZATION IN POLY (VINYL ALCOHOL) SOLUTIONS

*A. M. Smirnova, P. I. Zubov, A. V. Uvarov, T. V. Raykova,
N. M. Kudryavtseva*

Summary

A study has been made of the regularities of acrylonitrile (AN) radical polymerization in aqueous poly(vinyl alcohol) (PVA) solutions. It has been found that the rate of AN conversion is higher in PVA solutions than in water, but does not depend on PVA concentration. An analysis of the polymerization product has shown the whole quantity of polymerized AN to be grafted onto PVA. The quantity of PVA contained in the graft copolymer constitutes 38% of its initial amount, irrespective of the initial PVA and AN concentrations. The calculation of the number of new disperse phase particles at the beginning and end of polymerization has shown that AN grafting occurs only at the beginning of the reaction. At later stages of polymerization an increase of the size of particles takes place. From the data of an IR-spectroscopic study it is suggested that AN grafting involves formation of ether links. The conditions have been found allowing to prepare graft copolymers of the same chemical composition and with different structures (with different molecular weights and number of side chains).