

УДК 541.64:547.458.82

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ
С ПОЛИАКРИЛАМИДОМ**

*C. A. Таимухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. П. Ларин,
Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*

Радиационным методом синтезированы привитые сополимеры ацетилцеллюзы с полиакриламидом и исследовано влияние дозы облучения и соотношения полимер — мономер на эффективность прививки. Для полученных продуктов сняты ИК-спектры. Изучена вязкость растворов привитых сополимеров в смешанном растворителе уксусная кислота — вода, а также влияние температуры на это свойство. Исследование сорбции и плотности показано, что акт прививки приводит к уплотнению структуры исходного полимера.

Эффективным средством регулирования структуры ацетилцеллюзы (АЦ) и ее физико-химических свойств может служить привитая сополимеризация АЦ с различными винильными мономерами, как это показано в ряде работ [1—4] и ранее проведенных нами исследованиях по прививке винилпиридина [5], винилпирролидона [6] и винилацетата [7]. В данной работе сообщается о результатах исследования физико-химических свойств привитых сополимеров АЦ с полиакриламидом (ПАА), синтезированных с использованием ионизирующего излучения.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали АЦ с содержанием связанный уксусной кислоты 53,6%; очистку АЦ от низкоацетильной фракции осуществляли горячей экстракцией этиловым спиртом в течение 12 час. Характеристическая вязкость АЦ в ацетоне при 25° равнялась 1,54 д.л./г. Акриламид очищали трехкратной перекристаллизацией из метанольного раствора.

Привитую сополимеризацию осуществляли в вакууме по общепринятой методике облучением смеси полимера и мономера в ацетоне γ -лучами источника Co^{60} в интервале доз 0,063—4,0 Мрад. Продукты сополимеризации подвергали длительной экстракции водой для отделения гомо-ПАА, а затем ацетоном для удаления АЦ. ИК-спектры поглощения получали на приборе ИКС-22 с призмой из NaCl ; образцы готовили методом прессования с КВг. Подобная методика измерений физико-химических свойств описана ранее [5—7].

Результаты и их обсуждение

В процессе синтеза привитых сополимеров изучали влияние дозы облучения и соотношения полимер : мономер. Во всех случаях реакция прививки протекала в однородной вязкой среде. При этом применяли 25%-ный раствор акриламида и для изменения исходного соотношения полимер : мономер брали различные объемы раствора мономера. Как показывают полученные данные (рис. 1), характерным является резкий рост привеса (после экстракции гомо-ПАА) в области малых доз облучения ($\sim 0,125$ — $0,25$ Мрад). При меньших дозах привес составляет несколько процентов. При $D > 0,25$ Мрад привес медленно уменьшается.

Это обстоятельство, очевидно, можно объяснить частичной деструкцией привитого ПАА в процессе сополимеризации, так как изменение молекулярных весов, выделяемых при этом гомополимеров ПАА, следует такой же закономерности (рис. 2, кривая 1). Увеличение содержания

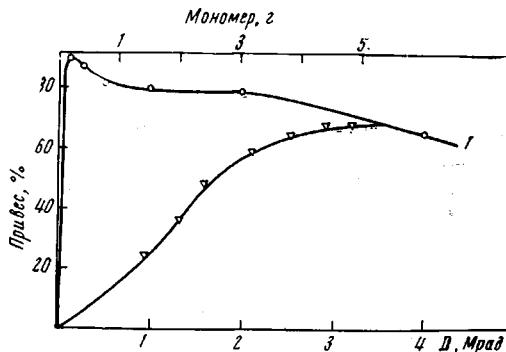


Рис. 1

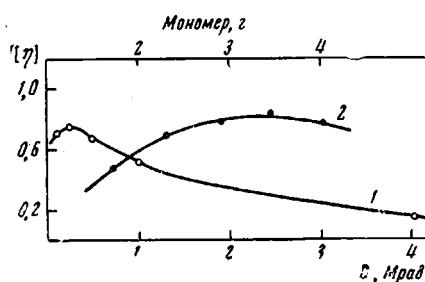


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость привеса АЦ от дозы облучения D (полимер : мономер = 1 : 1,25, мощность дозы 70 рад/сек) (1) и от количества мономера в реакционной смеси (исходного АЦ 4 г, 25%-ный раствор мономера в ацетоне, доза облучения 0,5 Мрад, мощность дозы 90 рад/сек) (2)

Рис. 2. Зависимость $[\eta]$ гомополимеров ПАА от дозы облучения (1) и количества мономера (2). Условия см. рис. 1

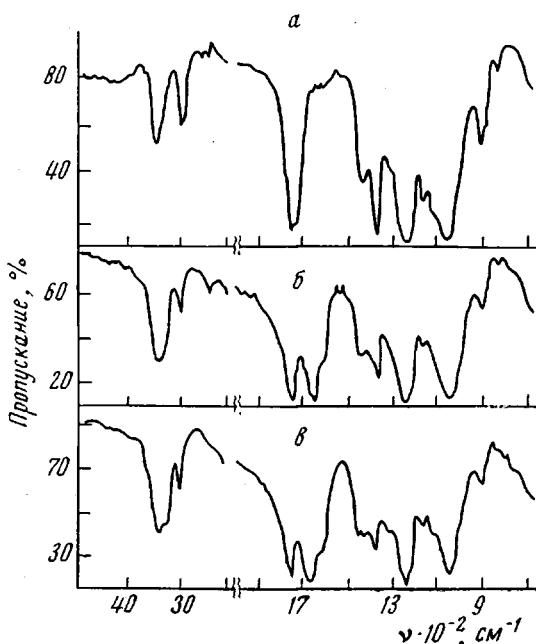


Рис. 3. ИК-спектры поглощения АЦ (а) и привитых сополимеров АЦ – ПАА, содержащих 35,0 (б) и 46,3% ПАА (в)

мономера (рис. 1, кривая 2) способствует возрастанию привеса при облучении $D = 0,5$ Мрад и мощности дозы 70 рад/сек; это хорошо коррелирует с данными кривой 2 рис. 2, т. е. степень прививки растет вследствие увеличения длины боковых цепей.

Из рис. 3 видно, что с увеличением содержания ПАА в привитых сополимерах увеличивается интенсивность полос поглощения, характер-

ных для NH- и C=O-групп ПАА ($3300, 1660 \text{ см}^{-1}$) [8], и уменьшается интенсивность полос поглощения ацетильных групп АЦ ($1750, 1375, 1230, 1040 \text{ см}^{-1}$).

Акт прививки в большинстве случаев приводит к резкому ухудшению растворимости исходного полимера. Полученные нами привитые сополимеры АЦ – ПАА растворимы только в формамиде, уксусной и муравьиной кислотах, а также в водных растворах этих кислот. Как видно из рис. 4, в смешанном растворителе уксусная кислота – вода при малых концентрациях воды $[\eta]$ АЦ сначала понижается, а затем возрастает. Известно [9], что относительно высокая скелетная жесткость макромолекул производных целлюлозы, в том числе и АЦ, обусловлена главным образом наличием внутримолекулярных водородных связей. В смешанном растворителе, одним из компонентов которого является вода, должно происходить разрушение этих связей, что приводит к некоторому уменьшению размеров макромолекулярного клубка вследствие увеличения гибкости цепи. Однако вода способна активно взаимодействовать и с молекулами уксусной кислоты, нарушая ее ассоциированное (димеризованное) состояние, что усиливает сольватацию макромолекул АЦ молекулами уксусной кислоты. В результате этого вязкость увеличивается и достигает максимального значения при 10–15% -ном содержании воды. Далее вода начинает играть роль осадителя и $[\eta]$ уменьшается. В случае гомо-ПАА наиболее характерным является наличие резкого максимума в изменении $[\eta]$ при 25% -ном содержании воды. Необходимо учесть, что ПАА является слабым полимерным основанием. Очевидно, первые добавки воды вначале расходуются на разрушение ассоциатов ПАА, после чего имеет место полиэлектролитное набухание макромолекулярных клубков. Таким образом, в смешанном растворителе конформационное состояние макромолекул и АЦ и ПАА находится в зависимости от протонодонорной способности молекул уксусной кислоты, причем наиболее резко это выражено для ПАА.

Как показывает рис. 4, поведение привитых сополимеров АЦ – ПАА в смешанном растворителе сочетает в себе эффекты, присущие гомополимерам. Можно видеть четкую зависимость этих эффектов от состава привитых сополимеров. Необходимо отметить также, что в отношении привитых сополимеров вода играет двойную роль: она способствует разворачиванию боковых цепей (растворитель для ПАА) и свертыванию основных цепей (осадитель для АЦ). Сложный характер изменения $[\eta]$ привитых сополимеров, состоящих из сегментов различной химической природы, позволяет предположить, что в растворах возможна самопроизвольная ассоциация сегментов одинаковой химической природы, так как химически разные гомополимеры обычно несовместимы в растворе. Поэтому макромолекулы привитых сополимеров склонны к реализации конформаций, вызванных внутримолекулярным фазовым разделением компонентов [10, 11]. Такая форма макромолекул должна быть чувствительна к тем-

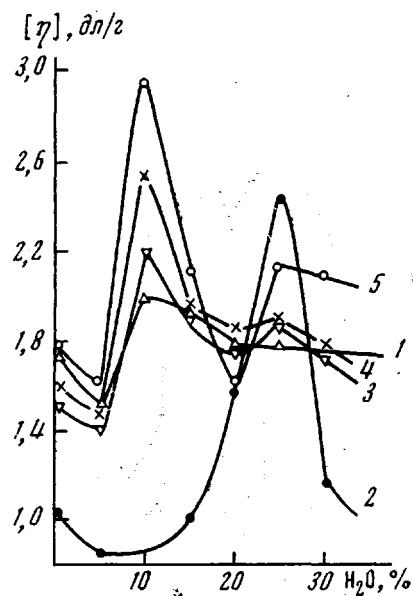


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ АЦ (1), ПАА (2) и привитых сополимеров АЦ – ПАА, содержащих 27,6 (3); 42,4 (4) и 49,09% ПАА (5) от количества воды в смеси уксусная кислота – вода при 25°

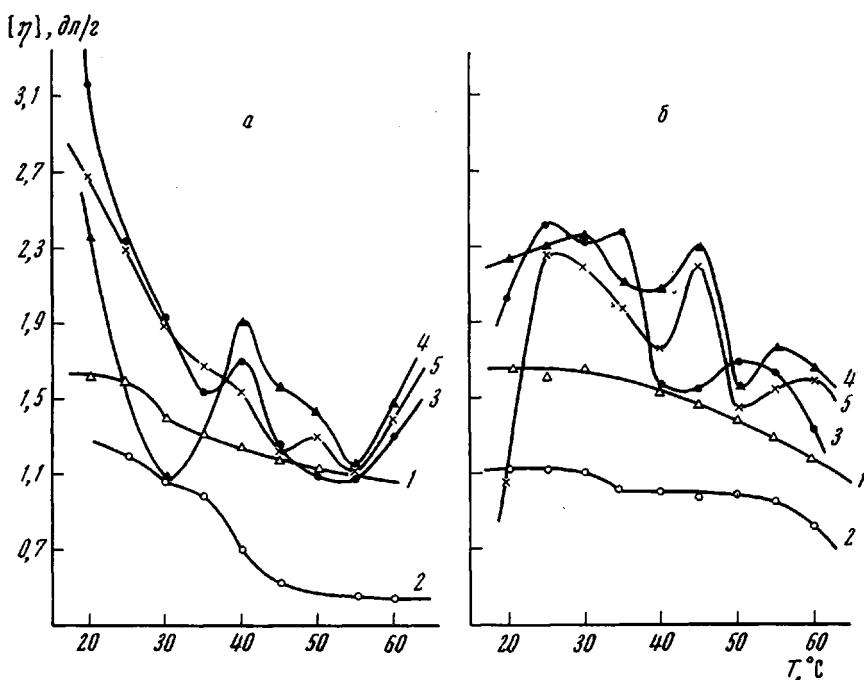


Рис. 5. Зависимость $[\eta]$ от температуры для АЦ (1); ПАА (2) и привитых сополимеров АЦ – ПАА, содержащих 33,97 (3); 39,96 (4) и 49,09% ПАА (5) в уксусной (а) и в муравьиной кислотах (б)

пературным воздействиям, так как с повышением температуры совместимость полимеров обычно увеличивается.

Как видно из рис. 5, $[\eta]$ гомополимеров с повышением температуры монотонно уменьшается без проявления каких-либо аномалий. В случае привитых сополимеров влияние температуры на $[\eta]$ оказывается уже иным — наблюдается аномалия вязкости, заключающаяся в наличии на кривых экстремальных точек. Очевидно, последнее обусловлено изменением конформации разветвленной макромолекулы привитого сополимера, состоящей из сегментов различной природы. Характер взаимодействия этих сегментов будет зависеть от природы растворителя и температуры, которая влияет на гибкость основных и боковых цепей. Согласно данным работ [12–14], температура, при которой наблюдается максимум вязкости, соответствует конформационному переходу от «сегрегированной» формы к форме статистического клубка. Первоначальное уменьшение вязкости можно объяснить увеличением гибкости цепей. Это должно способствовать ослаблению внутримолекулярного отталкивания между сегментами различной природы, т. е. повышать их совместимость. Поэтому

Плотность привитых сополимеров

Образец	Содержание ПАА, %	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Образец	Содержание ПАА, %	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
АЦ	—	—	АЦ – ПАА	41,4	1,290
АЦ – ПАА	27,6	1,118	»	46,3	1,288
»	33,0	1,264	ПАА	—	1,230
»	38,1	1,268			
		1,284			

при определенной температуре $[\eta]$ начинает увеличиваться благодаря увеличению размеров макромолекул из-за межмолекулярных взаимодействий между сегментами различной химической природы. После переходной точки начинается взаимное проникновение сегментов ПАА и АЦ, вязкость понижается, и макромолекула начинает приобретать форму статистического клубка. Как видно из рис. 5, б, такие же явления обнаружены и в муравьиной кислоте. Следовательно, отмеченные аномалии не обусловлены свойствами растворителя, и процесс приобретения новой формы может протекать через ряд этапов.

Для обоснования высказанных соображений представляло интерес выяснить степень совместимости АЦ и ПАА. Как видно из рис. 6, вязкость механических смесей АЦ и ПАА в уксусной кислоте при всех изученных концентрациях меньше аддитивных значений. Это значит, что АЦ и ПАА являются несовместимыми в растворе уксусной кислоты. Количественная степень несовместимости была рассчитана при помощи теоретических моделей Кригбайма и Уолла [15], развитой в дальнейшем Краггом и Бигелоу [16], а также по работе Зелингера и Хайдингсфельда [17]. Из рис. 7 видно, что параметры совместимости по Кригбайму $\Delta b_{1,2}$ и по Зелингеру $\Delta i/\Delta[\eta]$ имеют отрицательные значения во всей области составов смесей АЦ и ПАА, указывая на несовместимость этой пары полимеров в уксусной кислоте.

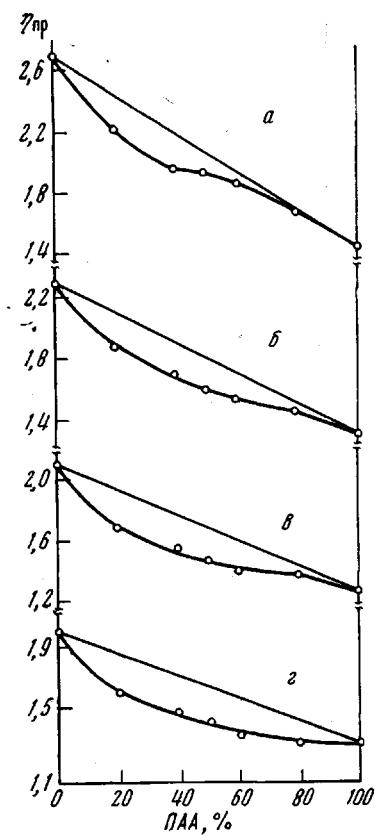


Рис. 6. $\eta_{\text{пп}}$ механических смесей АЦ и ПАА при 25° с концентрациями 0,6 (a); 0,3 (б); 0,15 (в) и 0,075 г/дл (г)

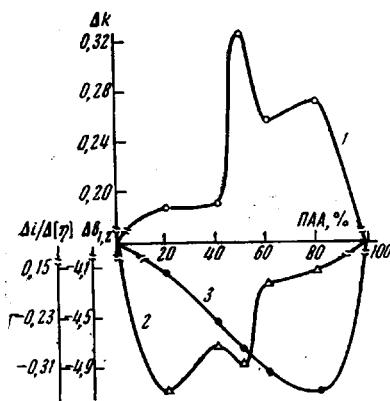


Рис. 7

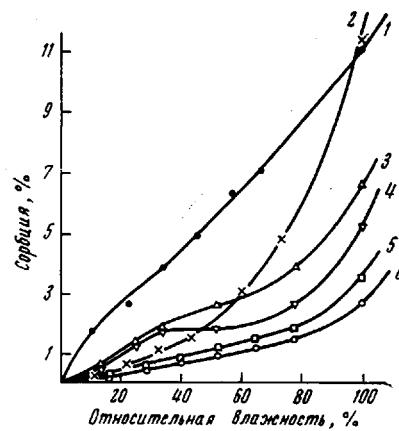


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости значения разности реальных и идеальных констант Хаггинаса Δk (1); $\Delta i/\Delta[\eta]$ (2) и $\Delta b_{1,2}$ (3) от состава механических смесей АЦ и ПАА

Рис. 8. Сорбция паров воды АЦ (1), ПАА (2) и привитыми сополимерами АЦ – ПАА, содержащими 27,6 (3); 33,0 (4); 41,4 (5) и 49,09% ПАА (6)

Для оценки структурных изменений, имеющих место в результате прививки, были изучены сорбционная способность и плотность привитых сополимеров АЦ – ПАА. Как видно из рис. 8, изотерма сорбции паров воды АЦ имеет вид, обычно наблюдающийся для жесткоцепных полимеров. Казалось бы, для привитых сополимеров следовало бы ожидать увеличения сорбционной способности, так как вода является растворителем ПАА. Однако, как показывают данные рисунка, сорбция уменьшается с ростом содержания привитого ПАА в сополимерах и становится меньшей, чем для ПАА. Подобная закономерность наблюдалась нами и при сорбции паров уксусной кислоты, которая имеет сродство к обоим компонентам привитого сополимера. Также надо отметить, что теплоты растворения привитых сополимеров АЦ–ПАА в уксусной кислоте с увеличением содержания привитого ПАА падают. Сопоставляя эти данные со значениями плотностей привитых сополимеров (таблица), можно заключить, что прививка АА к АЦ приводит к уплотнению структуры исходного полимера.

Ташкентский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
6 XII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Дружинина, М. П. Пенькова, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A10, 2743, 1968.
2. Р. И. Кавалюнас, Р. М. Лившиц, В. А. Ложкин, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., A9, 672, 1967.
3. В. Станнет, А. Д. Веллонс, Х. Ясуда, Химия и технол. полимеров, 1963, № 12, 58.
4. Munori Stelio, Tealdo G. Carlo, Canera Giacomo, Rossi Carrado, J. Appl. Polymer Sci., 14, 807, 1970.
5. С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A10, 1823, 1968.
6. С. А. Ташмухамедов, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Ю. Т. Ташиулатов, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A11, 453, 1969.
7. С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. П. Ларин, М. Н. Хасанханова, Г. М. Козин, Ф. Ф. Нургалиева, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Высокомолек. соед., A13, 2553, 1971.
8. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965.
9. М. И. Шахпаронов, Н. П. Закурдаева, Е. К. Подгородецкий, Высокомолек. соед., A9, 1212, 1967.
10. A. Skoulios, P. Helffer, J. Gallot, J. Selb, Makromolek. Chem., 148, 305, 1971.
11. I. A. Koutsky, J. Polymer Sci., B8, 353, 1970.
12. A. Dondos, Europ. Polymer J., 5, 767, 1969.
13. A. Dondos, P. Rempp, H. Benoit, Makromolek. Chem., 130, 233, 1969.
14. J. Donon, J. Jozefonvizez, J. Polymer Sci., C30, 57, 1970.
15. W. R. Krigbaum, F. T. Wall, J. Polymer Sci., 5, 505, 1950.
16. C. C. Bigelow, L. H. Cragg, J. Polymer Sci., 16, 177, 1955.
17. I. Zelinger, V. Heidingsfeld, Sb. Vysoke skoly chemicko – technologicke v Praze, Organicka chemie a technologie, 1966, № 9, 1966.