

**НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА СМЕШЕНИЯ  
ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ**

***В. И. Голобородько, С. А. Ташмухамедов, Х. У. Усманов***

Особый тип нижней критической температуры смешения (НКТС); предсказанный теорией [1, 2] и обусловленный различием размеров молекул компонентов, обнаружен для многих полимерных систем [3—10]. Между тем, исследования в области фазового равновесия растворов привитых сополимеров немногочисленны [11—13], а для привитых сополимеров ацетатов целлюлозы в литературе не известны. Изучая растворимость привитых сополимеров при нагревании, нами было замечено, что фазовый переход в предкритической области температур, как правило, осуществляется несколько по-иному, чем это наблюдается для гомополимеров. В связи с этим, представляло интерес выяснить, имеет ли место в системе привитой сополимер — растворитель тот же тип НКТС, обнаруженный для соответствующего исходного гомополимера, и каковы отличия между ними.

В данной работе представлены результаты исследования фазового равновесия в области высоких температур растворов диацетата целлюлозы (ДАЦ) и ее привитых сополимеров с полистиролом (ДАЦ — ПС) в ТГФ.

Исследовали три фракции промышленного образца ДАЦ с ацетильным числом 54,0% и  $M = 7,35 \cdot 10^4$ ,  $4,2 \cdot 10^4$  и  $1,95 \cdot 10^4$ . Привитую сополимеризацию ДАЦ со стиролом осуществляли радиационным способом  $\gamma$ -излучением от источника  $^{60}\text{Co}$  при мощности излучения  $112 \text{ рад/сек}$  и интенсивности  $1 \text{ Мрад}$  по общепринятой методике. После экстракции гомополимеров (ПС извлекали бензолом, а ДАЦ — смесь ацетона — вода в соотношении 4 : 1) привитой сополимер высушивали и идентифицировали по ИК-спектрам. Содержание привитого компонента (ПС) составляла 18,4%. ТГФ перегоняли и сушили стандартным способом.

Для определения НКТС точные навески полимера и растворителя помещали в толстостенные пирексовые ампулы, дегазировали, запаивали, а затем подвергали нагреванию в специальном устройстве со скоростью  $\sim 5 \text{ град/час}$ . За критическую температуру смешения растворов ДАЦ принимали температуру появления мутности и вслед за этим четкое разделение на два слоя. В случае привитого сополимера принимали температуру появления первых признаков твердой фазы, количество которой увеличивалось при дальнейшем нагревании растворов. Явление это обратимо: при охлаждении растворы становились гомогенными, и воспроизводимость опыта составляла не более  $\pm 1^\circ$ . Вязкость растворов измеряли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,4 мм.

Диаграммы состояния исследуемых систем приведены на рис. 1. Для растворов ДАЦ в тетрагидрофуране впервые нам удалось обнаружить НКТС, лежащую в области высоких температур между температурой кипения растворителя и его критической температурой перехода из жидкости в пар. Из рисунка видно, что понижение НКТС с увеличением молекулярной массы ДАЦ происходит в том же соответствии, как и в изученных ранее системах [3, 5], а кривизна бинодалей имеет тенденцию к увеличению, что характеризует степень взаимодействия молекул компонентов, зависящую от длины цепи полимера. Положение НКТС по отношению к критической температуре растворителя ( $T_{\text{кр}} = 266^\circ$  для тетрагидрофурана) свидетельствует о том, что НКТС тем выше, чем ниже молекулярная масса компонентов и чем выше  $T_{\text{кр}}$  растворителя. Это известно из работ [6, 7, 9], где, в частности, имеются сведения о НКТС для системы ДАЦ — ацетон (НКТС =  $164^\circ$ ,  $T_{\text{кр}} = 235^\circ$  для ацетона) [7]. Очевидно также, что скелетная жесткость полимера не должна являться фактором, снижающим НКТС для одного и того же полимера. Наличие НКТС для системы ДАЦ — ТГФ подтверждается уменьшением характеристической вязкости с ростом температуры (рис. 2), и такая зависимость согласуется с теорией [14].

Для растворов ДАЦ — ПС в тетрагидрофуране НКТС сильно сдвинута в область более низких температур (рис. 1, кривая 4). Такое положение свидетельствует об ухудшении растворимости привитого сополимера в сравнении с исходными гомополимерами, так как и для растворов полистирола в ТГФ обнаружить критические точки нам не удалось. Хотя НКТС для ДАЦ — ПС ( $82^\circ$ ) лежит выше температуры кипения ТГФ ( $66^\circ$ ), очевидно, что отнести ее к типу НКТС, обнаруженной нами для растворов ДАЦ, нельзя, поэтому она может быть обусловлена только разрушением межмолекулярных связей между компонентами в растворе при его нагревании [6]. Фазовое расслаивание исследуемой системы проявляется в возникновении из растворов частиц твердой фазы в виде блочных образований, приводящих как бы к «вытеснению» растворителя из раствора и фазовому переходу в системе.

В случае гомополимеров этому обычно предшествует появление мутности раствора (критическая опалесценция), что для привитых сополимеров нами не наблюдалось. Такое отличие в поведении систем привитой сополимер — растворитель в области критических температур позволяет предположить, что структурообразование макромолекул, заключающееся в ассоциации химически однородных сегментов и зависящее от качества растворителя и его термодинамического сродства к составляющим сополимер цепям гомополимеров, носит скачкообразный характер.

Иными словами, ассоциация химически однородных сегментов является предпосылкой, облегчением процессам агрегации сополимера на межмолекулярном уровне, реализация которых в области критических температур приводит к фазовому расслаиванию в растворе. Подобные отклонения свойств растворов привитых сополимеров указывают на ряд особенностей, связанных, очевидно, со спецификой строения макромолекул, состоящих из сегментов различной химической природы. Это подтверждается зависимостью  $[\eta]$  от температуры, сложный характер которой заключается в появлении экстремальных точек на кривой (рис. 2). Аналогичные закономерности для привитых сополимеров наблюдали Дондос [15] и двое из нас [16], что объясняется наличием «сегрегированной» формы структуры макромолекул, обусловленной несовместимостью привитых компонентов.

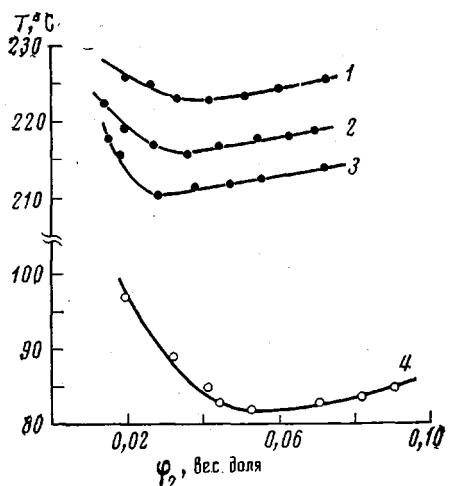


Рис. 1. Кривые фазового равновесия с нижними критическими температурами для систем ДАЦ  $M \cdot 10^{-4} = 1,95$  (1), 4,2(2) 7,35(3), 4 — привитой сополимер ДАЦ — ПС в тетрагидрофуране

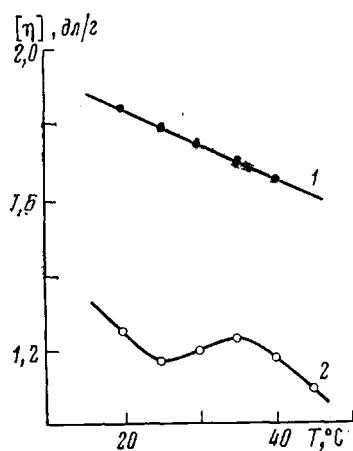


Рис. 2. Температурная зависимость  $[\eta]$  растворов ДАЦ (1) ( $M = 7,35 \cdot 10^4$ ) и привитого сополимера ДАЦ — ПС в тетрагидрофуране (2)

Таким образом, полученный экспериментальный материал показывает, что расслаивание в системе привитой сополимер — растворитель может иметь свои отличительные признаки, не присущие гомополимерам.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
5 IX 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Prigogine*, The Molekular Theory of Solutions, Amsterdam, 1957.
2. *D. D. Patterson*, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965.
3. *P. J. Freeman, J. S. Rowlinson*, Polymer, 1, 20, 1960.
4. *C. H. Baker, G. Allen*, Polymer, 6, 181, 1965.
5. *C. H. Baker, C. S. Clemson, G. Allen*, Polymer, 7, 525, 1966.
6. *A. A. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова, Л. А. Черноскутова*, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
7. *Л. С. Болотникова, Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель*, Высокомолек. соед., Б10, 235, 1968; Б12, 597, 1970.
8. *В. М. Андреева, А. А. Тагер, А. А. Аникеева, Т. А. Кузьмина*, Высокомолек. соед., Б11, 555, 1969.
9. *В. М. Андреева, А. А. Аникеева, С. А. Вшивков, А. А. Тагер*, Высокомолек. соед., Б12, 789, 1970.
10. *А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачева*, Высокомолек. соед., А16, 9, 1974.
11. *М. М. Иовлева, П. В. Козлов, В. А. Каргин*. Докл. АН СССР, 129, 1093, 1959.
12. *П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Л. Л. Ширяева*, Высокомолек. соед., 1, 1106, 1959.
13. *П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Б. Зезин, Л. А. Клушина*, Высокомолек. соед., 2, 1580, 1960.
14. *А. А. Тагер*, Высокомолек. соед., А14, 2690, 1972.
15. *A. Dondos*, Европ. Polymer J., 5, 767, 1969.
16. *С. А. Ташмухамедов, Б. У. Сагдуллаев, П. П. Ларин, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов*, Высокомолек. соед., А16, 1395, 1974.

---

УДК 541 (64 + 515) : 547.597

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОИЛПУНИНА

*Хо Тхань Ван, Г. Ш. Юнусов, С. С. Хамидов,  
А. Каримов, У. Н. Мусаев*

Синтез и полимеризация мономерных производных алкалоидов открывает широкие возможности для получения физиологически активных полимеров с направленным действием. Однако задача получения таких полимеров заданного строения и молекулярной массы сводится, в первую очередь, к управлению процессом полимеризации и выяснению различных факторов, влияющих на реакционную способность мономеров. Наряду с этим накопление экспериментальных данных по полимеризации подобных мономеров полезно для развития теории радикальной полимеризации азотсодержащих и других ионогенных мономеров, которые проявляют специфические особенности при полимеризации [1—3]. В данной работе была исследована кинетика радикальной полимеризации метакрилоилпуннина (МАКЛ) с целью определения кинетических параметров радикальной полимеризации (в литературе отсутствуют данные о полимеризации этого мономера). Полимеры и сополимеры, полученные на основе МАКЛ, представляют интерес в качестве фармакологически активных препаратов направленного действия [4, 5].