

Структура пор и распределение их по радиусам также претерпевают некоторые изменения. Размеры пор сдвигаются в область 20–40 Å, а их объем увеличивается с ростом длины цепи иона-модификатора. Несмотря на это, структурный тип сорбента не изменяется, как естественный (Са-форма), так и модифицированный торф относится к сорбентам со смешанной структурой пор.

Таким образом, проведенные исследования показали, что замена минеральных подвижных ионов в торфе на органические, в данном случае алкил-аммониевые ионы, существенным образом сказывается на структурносорбционных свойствах торфа, которые в зависимости от размера органического иона можно изменять в достаточно широких пределах.

1. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975.
2. Колтикин Д. А., Михайлова К. К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Л., 1972.
3. Комаров В. С. Адсорбенты и их свойства. Мн., 1977.

УДК 678.54:541.6

В. М. СИДЕРКО, Т. Д. БИЛЬДЮКЕВИЧ

МОДИФИКАЦИЯ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

The solution properties of graft copolymers of cellulose and buthyl metacrylate in the mixtures dimethyl sulfoxide — paraform and dimethyl acetamide — lithium chloride have been studied. The cellulose copolymers are shown to have a better thermal stability than that of cellulose.

Прививочная полимеризация является одним из методов получения материалов, удачно сочетающих ценные свойства целлюлозы и синтетических полимеров [1]. В настоящей статье представлены данные по синтезу и физико-химическим свойствам привитых сополимеров гидратцеллюлозы (ГЦ) с бутил-метакрилатом (БМА).

ГЦ использовали в виде волокна (степень полимеризации 420). Мономер перед применением перегоняли с отбором фракции, кипящей при 60°C, и давлении $8,25 \times 10^{-2}$ Па. Все растворители перед использованием подвергали очистке по известным методикам. Прививочную полимеризацию проводили в эмульсии в водно-органической среде вода-метилэтилкетон (МЭК) и в растворе (растворитель — смесь диметилсульфоксид-параформ). Гомополимер экстрагировали кипящим этилацетатом [2]. Привитые цепи выделяли по методике [3]. Молекулярную массу привитого полибутилметакрилата (ПБМА) определяли вискозиметрическим методом (МЭК, 23°C) и рассчитывали по формуле: $[\eta] = 1,56 \times 10^{-4} \times M^{0,81}$ [4]. Снятие кривых термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи в интервале температур 40–500°C в среде воздуха при скорости нагрева 5 град/мин и скорости движения ленты 2 мм/мин.

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров (масса волокна 20 г, объемное соотношение вода:МЭК = 5:1, температура 80°C, время реакции 6 ч) приведены в таблице.

Как видно из таблицы, сополимеры, синтезированные в гетерогенных условиях, имеют небольшую частоту прививки. Это характерно и для других сополимеров целлюлозы [5], полученных в аналогичных условиях. Их отличает и большая степень неоднородности по химическому составу [6]. Сополимер, синтезированный в указанных гомогенных условиях, характеризуется несколько более высокой частотой прививки.

Были изучены гидродинамические свойства разбавленных растворов синтезированных полимеров в смесях диметилсульфоксид (ДМСО) — параформ и диметилацетамид (ДМАА) — хлорид лития, поскольку растворение целлюлозы в этих смесях не сопровождается ее деструкцией [7]. На рис. 1 приведена зависимость значения характеристической вязкости от состава сополимера.

Из рис. 1 видно, что значение характеристической вязкости выше в смешанном растворителе ДМСО-параформ. При увеличении содержания звеньев

БМА в макромолекулах наблюдается снижение $[\eta]$ в обоих растворителях. Это обусловлено несовместимостью ПБМА с целлюлозой. Во избежание контактов между несовместимыми компонентами макромолекулы принимают форму "молекулярной мицеллы" ("сегрегированную форму") [8]. Это, вероятно, и приводит к образованию более компактного молекулярного клубка и меньшим значениям $[\eta]$.

Условия синтеза и характеристика привитых сополимеров гидратцеллюлозы с бутилметакрилатом

Опыт	[БМА], моль/л	{Инициатор}, ммоль/л	Модуль ванны	Степень прививки, мас. %	Содержание звеньев БМА в сополимере, мас. %	Молекулярная масса привитых цепей $\cdot 10^{-4}$	Частота прививки
1	0,20	1,8	30	8,3	7,7	5,3	0,1
2	0,20	7,2	30	28,7	22,3	2,9	0,7
3	0,20	0,9	30	46,0	31,5	12,1	0,3
4	0,20	7,2	30	64,5	39,2	4,0	1,1
5	0,25	4,5	25	34,9	25,0	1,6	1,5
6	0,31	4,6	20	38,8	28,0	2,3	1,2
7	0,25	6,7	25	44,0	31,0	3,7	0,8
8	0,25	3,0	25	37,0	27,0	7,3	0,3
9	0,80	8,9	—	26,0	21,0	1,0	1,8

Примечание: в опытах 1–3 инициатором служил персульфат аммония, 4–8 — персульфат калия. В опыте 9 прививочная полимеризация проводилась в растворе смеси ДМСО–параформ. В опыте 2 полимеризацию проводили в отсутствие эмульгатора, в остальных случаях в качестве эмульгатора использовали алкамон ОС-2.

На рис.2 представлены начальные участки кривых турбидиметрического титрования растворов сополимеров в растворителе ДМСО–параформ (осадитель–вода) при температуре 20°C и начальной концентрации раствора 0,007 г/дл.

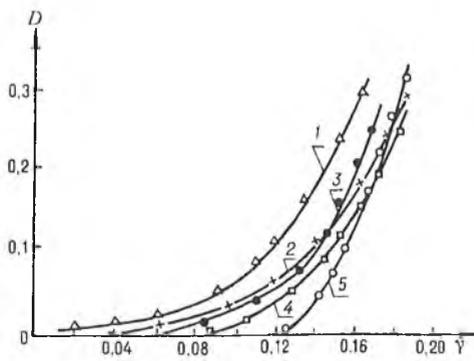
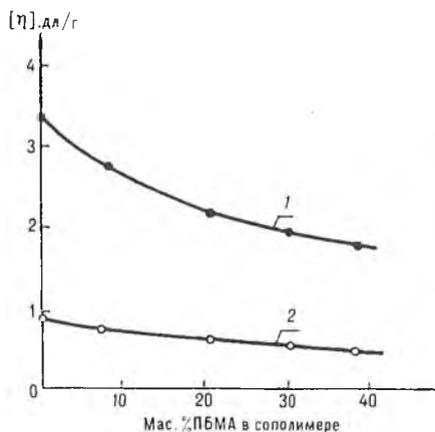


Рис.1. Влияние состава сополимера на значение характеристической вязкости в смешанных растворителях ДМСО–параформ (1) и ДМАА–хлорид лития (2)

Рис.2. Зависимость оптической плотности растворов ПБМА (1) и привитых сополимеров с содержанием ПБМА 39,2 (2); 31,5 (3); 22,3 (4) мас. % и ГЦ (5) от объемной доли осадителя

Самый низкий порог осаждения характерен для ПБМА, выделенного из сополимера со степенью прививки 28,7 мас.%, самый высокий — для ГЦ. Привитые сополимеры имеют промежуточные значения, причем с увеличением в сополимере содержания синтетического компонента порог осаждения снижается. Эти данные коррелируют с результатами вискозиметрических измерений: растворы сополимеров с меньшим значением $[\eta]$ имеют более низкий порог осаждения. Следует отметить, что сополимеры с примерно одинаковым содержанием звеньев БМА, но разной частотой прививки, синтезированные в гомогенных и гетерогенных условиях (см. таблицу, образцы 2 и 9), имеют разные пороги осаждения: 0,063 для образца 2 и 0,086 для образца 9.

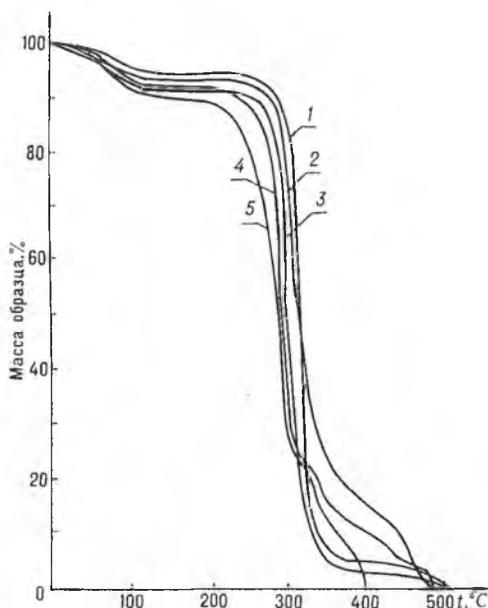


Рис.3. Кривые ТГА ГЦ (5) и привитых сополимеров со степенью прививки 46 (1); 8,3 (2); 64,5 (3) и 28,7 (4) мас. %

Указанные выше растворители были использованы для приготовления концентрированных растворов. В смеси ДМСО–параформ их не удалось получить из-за неполной растворимости сополимеров. В смешанном растворителе ДМАА–хлорид лития были приготовлены 6,6%-ные растворы, из которых сухо-мокрым методом были отлиты пленки (осадитель–вода). Пленки характеризовались малой прочностью и большой хрупкостью. В отличие от растворяющей смеси диметилформамид–оксиды азота [9] указанные выше растворители нецелесообразно применять для приготовления растворов, идущих на формование пленок и волокон из привитых сополимеров целлюлозы.

На рис.3 представлены кривые ТГА гидратцеллюлозы и ее привитых сополимеров. Небольшое снижение массы образцов при температуре 50–100°C можно отнести к потере гидратной воды, со-

держание которой меньше в привитых сополимерах.

Температура, при которой наблюдается максимальная скорость потери массы, составляет 300°C для ГЦ, 304, 309, 312 и 315°C для сополимеров со степенью прививки 28,7; 64,5; 46 и 8,3 мас.% соответственно. Таким образом, для сополимеров характерно более высокое ее значение. Однако не наблюдается прямой корреляции между степенью прививки и температурой максимальной скорости потери массы. Это связано с особенностями процесса прививочной полимеризации в гетерогенных условиях. На начальных стадиях прививка протекает в аморфных областях волокна, которые в первую очередь заполняются синтетическим полимером. При этом увеличивается плотность образца и уменьшается его способность поглощать кислород, что препятствует протеканию термоокислительной деструкции. При больших степенях конверсии происходит разрыхление кристаллических областей ГЦ. Эти данные находятся в удовлетворительном соответствии с результатами работы [10], в которой показано, что сорбционная способность целлюлозных волокон, модифицированных прививкой виниловых мономеров, уменьшается по сравнению с ГЦ, а затем возрастает по мере увеличения содержания в сополимере синтетического компонента.

1. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М., 1972. С.578.
2. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т.3. С.180.
3. Мовсун-заде А.А., Горянинова Е.С., Лившиц Р.М. и др. // Высокомолек. соед. 1964. Т.6. №7. С.340.
4. Шатенштейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения полимеров. М.:Л., 1964. С.177.
5. Nishioka N., Motsumoto K., Kosai K. // Polym. J. 1981. V.13. №12. P.1125.
6. Роговин З.А., Гальбрайт А.С. Химические превращения и модификация целлюлозы. М., 1970. С.55.
7. Гриншпан Д.Д. Неводные растворители целлюлозы. Мн., 1991. С.119.
8. Баттерд Г., Трегер Д.И. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. С.126.
9. Сидерко В.М., Бильдюкевич Т.Д., Капуцкий Ф.Н. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1992. №2. С.21.
10. Павлюченко Г.М., Сидерко В.М., Капуцкий Ф.Н. // ЖПХ. 1987. Т.57. №1. С.186.