



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ТРИАЦЕТАТА

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF THE NATURE OF THE SOLVENT ON THE PROPERTIES OF SOLUTIONS OF GRAFTED TRIACETATE COPOLYMERS

Каримова Зилола Махмудовна—ассистентка кафедры “химия”

Бухарский инженерно - технологический институт

Аннотация

В нашем урбанизированном быстро развивающемся мире резко возрос интерес к обширному классу органических полимеров, и методам прививки к ним различных виниловых мономеров, что влияет на физико-химические свойства самих полимеров, и полимерных материалов, таким образом придавая целлюлозным материалам ряд ценных свойств и расширяя область их применения.

Ключевые слова: Полимеры, гибкость, вышеуказанным, литья, гранулированного продукта, разработанной, метод, полимеризация, дисперсность эмульсии, суспензия, вязкость, молекулярная масса, инициатор, эмульсия, свободных радикалов.

Большинство смесей полимеров являются несовместимыми, так как они не образуют однородной гомогенной фазы, это связано с большой вязкостью полимерных жидкостей, что затрудняет достижение равновесия, растворах. В смесях полимеров не происходит макрорасплаивания, даже если смесь в действительности двухфазна, расплаивание в ней обусловлено термодинамически. Это обстоятельство очень полезное в прикладном отношении, но, создаёт значительные трудности в определении фазового состава смесей и необходимости исследования свойств смесей полимеров в растворе, где можно установить фазовый состав, и исследовать структуру каждой фазы в отдельности и саму смесь полимеров в целом.

Одним из важных аспектов в этом направлении является решение задачи прогнозирования изменения реологических свойств полимеров при смешении. Вязкость смеси полимеров в ряде случаев может в несколько раз быть меньше



вязкости исходных компонентов, что имеет очень большое значение в связи с проблемой снижения вязкости концентрированных растворов полимеров.

Как показывает опыт, на качество полученных изделий значительное влияние оказывает совместимость реагирующих компонентов смеси. В связи с этим для успешного управления технологическим процессом необходимо наличие сведений о совместимости конкретных используемых полимерных материалов и возможности прогнозирования свойств полученных в результате реакций смеси полимеров [1,2].

Изучение совместимости полимеров и реологических свойств смесей полимеров в общем растворителе проводилось на примере исследования свойств смеси промышленно важных полимерных продуктов: (триацетат целлюлоза) и (полди-2-метил-5-винилпиридин) [3-7].

Исследование свойств смесей полимеров в общем растворителе имеет не только прикладное значение, но важно также с точки зрения теории совместимости, разработка которой является в настоящее время одной из важнейших физико-химических задач современного учения о полимерах.

Целью данной работы является исследование влияния строения, и природы растворителя на свойства привитых сополимеров триацетата целлюлозы с поли-2-м-5-винилпиридином применяя для этого изучение смесей полученных в результате реакции оптические, сорбционные и вискозиметрические методы.

В работах показано, что система полимер-полимер-растворитель является на более сложной, чем система смеси двух жидкостей полимер-растворитель. Принцип аддитивности без соответствующего теоретического обоснования здесь применять нельзя. Развитие исследований в этой области складывалось таким образом, что прежде всего система полимер-полимер-растворитель изучались методами физико-химического анализа.

В числе свойств, исследуемых в зависимости от состава оказалась вязкость [4,5]. Вязкость является одним из наиболее изученных и определяемых свойств растворов полимеров, позволяющих сделать вывод не только о поведении самой макромолекулы, но и о взаимодействии между компонентами системы. При измерении вязкости смесей полимеров в общем растворителе было обнаружено, что



она обычно не подчиняется правилу аддитивности. Это отклонение многими авторами было выбрано для оценки совместимости смешиваемых полимеров. Считается, что причиной отклонения вязкости от правила аддитивности является образование ассоциатов не только однородных полимеров или разнородных. Кривую «вязкость-состав» необходимо связывать с кривой полученной в результате теоретических или экспериментальных расчетов, для тех же компонентов в случае их идеального смешивания. Тогда по величине и характеру отклонения между двумя кривыми можно судить о взаимодействии компонентов, ещё Аррениусом была предложена эмпирическая формула для определения вязкости смесей бинарных жидкостей.

$$\ln \eta = N_1 \ln \eta_1 + N_2 \ln \eta_2 \quad (1)$$

где N_1 и N_2 – молярные доли компонентов,

η_1 и η_2 – соответствующие значения вязкостей.

Эта формула хотя и является приближенной, показывает, что вязкость с изменением состава компонентов изменяется неаддитивно. Для смеси полимеров в растворе уравнение совпадает с экспериментом лишь в области малых концентрации реагентов. Вязкость характерная для растворов смесей полимеров описывается формулой.

$$[\eta] = [\eta]_1 x_1 + [\eta]_2 x_2 \quad (2)$$

где x_1 – объемная или весовая доля компонента 1.

Для разбавленных растворов смесей полимеров было предложено уравнение где теоретически определяют удельную вязкость раствора смеси η уд.см.

$$\eta_{уд.см} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + b_{22} c_2^2 + 2\sqrt{b_{12} b_{21}} c_1 c_2 \quad (3)$$

где $b_{12} = \sqrt{b_{11} b_{22}}$; b_{11} , b_{22} – параметры взаимодействия между разнородными молекулами полимеров.

Для различия между экспериментальными и теоретическими значениями параметра $\Delta u_{12} = b_{12}^{эксп} - b_{12}^{теор}$ в растворе используют уравнение для идеальной вязкости смесей полимеров в c $b = \frac{b_{11} + b_{22}}{2}$ и в c $b = X[\eta]^2$,

Авторы считают, что уравнение, приведенное в данной работе, дает наиболее точное совпадение с экспериментальными данными.



В работе значения вязкостей полученных экспериментально для растворов смесей полистирола и ПИБ-на в толуоле сравнивались с расчётными значениями по уравнению:

$$\eta_{\text{уд.}} = \lambda \omega_1^2 + N \omega_1 + P; \eta = (\omega_1 \eta_1^{\frac{1}{2}} + \omega_2 \eta_2^{\frac{1}{2}})^2 \quad (4)$$

где, ω_1 – весовая доля одного из компонентов, λ, M, P - коэффициенты, зависящие от молекулярной массы, концентрации и константы Хаггипсак; η_1 и η_2 – вязкость компонентов, α – показатель степени в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$. Первое из этих уравнений применимо в ограниченной области концентраций, второе может быть применено для любой концентрации [2,4,7].

Для тройной системы как полимер А, полимера В, растворитель получили формулу для определения вязкости смеси:

$$\eta_{ij} = \frac{\eta_i}{\pi_{ij}(1-2,5\theta_1+11\theta_1^5+11,5\theta_1^7)} \quad (5)$$

Уравнение проверено на ряде систем. Для пары ПММА-ПС в м-ксилоле были вычислены вязкости при разных концентрациях и затем экстраполированы к нулевой концентрации. При этом характерная экспериментальная зависимость вязкости от состава смеси хорошо согласуется с расчётной.

в области изучения гомогенного смешивания смесей полимеров было получено аналитическое выражение, связывающее вязкость растворов полимеров с концентрацией и другими характеристиками компонентов реакции:

$$\eta_{см} = \eta_0 \Pi (1 + c_i [\eta]_i < \gamma_i >)^{x_i / < \gamma_i >} \quad (6)$$

где η_0 – вязкость растворителя, Π – означает произведение сомножителей, c_i – концентрация i -го компонента, при этом $C = \sum c_i$, $x_i = \frac{c_i}{C}$, а величина $< \gamma_i >$ определяется:

$$< \gamma_i > = \frac{1}{[\eta]_i} \sum \gamma_{ij} x_i [\eta]_j \quad (7)$$

J_{ij} – коэффициент, характеризующий взаимодействие i и j -го компонентов; знак суммы означает, что по всем компонентам идет суммирование.



Таким образом, учет межмолекулярного, гидродинамического и динамического взаимодействий дает сравнительно простое соотношение для вязкости. В области малых концентраций уравнение переходит в следующий вид:

$$\frac{\eta_{см}}{\eta_0} = 1 + C[\eta] + \frac{1}{2}c^2 \sum x_i x_j [\eta]_i [\eta]_j \left[\gamma_1 + k_j + \frac{\gamma_{ij} + \gamma_{ji} - 2\gamma_{ij}}{2} \right] + \dots \quad (8)$$

где k_j - константа Хаггинса для раствора j -го компонента.

В работе дается соотношение между вязкостью самой смеси полимеров и вязкостями исходных образцов полимеров той же концентрации.

$$\eta_{см} = \eta_1^{x_1(1+x_1\delta_1)} \eta_2^{x_2(1+x_2\delta_2)} \{ 1 - cx_1x_2([\eta]_1\delta_1 + [\eta]_2\delta_2) \} \quad (9)$$

Где η_1 и η_2 – вязкости растворов концентрации C для чистых компонентов. Величина δ_1 и δ_2 равен:

$$\delta_1 = \frac{\gamma_{11}[\eta]_1 - \gamma_{12}[\eta]_2}{x_1\gamma_{11}[\eta]_1 - x_2\gamma_{12}[\eta]_2}; \quad \delta_2 = \frac{\gamma_{22}[\eta]_2 - \gamma_{12}[\eta]_1}{x_2\gamma_{22}[\eta]_2 - x_1\gamma_{12}[\eta]_1}; \quad (10)$$

В работе [20] рассмотрено также изменение характерной вязкости полимеров в жидкости представляющей собой раствор другого полимера:

$$[\eta]_{12} = \frac{[\eta]_i}{1 + \gamma_{12} c_2 [\eta]_2} \quad (11)$$

Соотношение позволяет определить коэффициент взаимного сжатия. Подобный анализ применен и в работе [2,6].

Было получено для смеси ПС и ПММА в толуоле значение для $\gamma_{12} = 0,33$, для смеси поливинилпирролидона с ПММА в дихлорэтано, с помощью соотношения, авторами было получено значение $\gamma_{12} = 0,45$.

Приведенные соотношения справедливы в области однофазного раствора. При переходе системы в метастабильное или нестабильное состояние возникают гетерофазные флуктуации, представляющие собой зародыши новых фаз. При этом часть полимера находится в виде капелек эмульсии, однако для расчета вязкости такой системы необходимы данные о количестве полимеров, перешедших в новую фазу.

Объектами исследования служили полижесткоцепный триацетат целлюлозы (ТАЦ) 59,2 %, связанный уксусной кислотой, и $M_n = 7,4 \cdot 10^4$ и гибкоцепный поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП) синтезированный радикальной полимеризацией в присутствии динитрил-азобис-изо маслиной кислоты при 60°C. Фракционирование



ПМВП проводили методом дробного осаждения из 2%-ных растворов в системе хлороформ-серный эфир. Молекулярную массу (ММ) фракций ПМИП определяли вискозиметрическими данными (табл.1).

Таблица 1.

ПМВП	Растворитель	$[\eta]$ дл/г	K	α	$\overline{M}_r \cdot 10^{-5}$
1	Метил- этилкетон	0,65	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,64	3,3
2		0,43			1,9
3		0,25			0,74

Синтез привитых сополимеров целлюлозы с поли-2-метил-5-винилпиридином.

В настоящее время в полимерной химии проявляется большой интерес к методам дающим возможность осуществлять управляемый синтез привитых сополимеров, контролируя степень прививки, молекулярную массу и число привитых цепей. В связи с этим определенным интересом представляет проведение прививочной полимеризации в присутствии солей трехвалентного кобальта, позволяющий регулировать эти параметры. С этой целью мы синтезировали привитые сополимеры целлюлозы с ПМИП различного состава и строения [5,7,7].

В качестве исходных материалов использовали хлопковую целлюлозу очищенную по стандартному методу. МВП употребляли непосредственно после фракционной перегонки под вакуумом. Реакция проводили в условиях близких к описанным ранее; в водной среде, при содержании в реакционной смеси 0,25 моль/л свободной серной кислоты, в токе азота, при интенсивном перемешивании. При постоянной концентрации мономера 0,612 моль/л и температуре 0°C концентрацию катализатора варьировали в пределах 0,05-2,0 ммоль/л. Образующийся гомополимер удаляли экстракцией 0,02 н раствором серной кислоты. Контроль за реакцией осуществляли по выходу привитого сополимера и коэффициента полимеризации (КП) привитых цепей, которые выделяли гидролизом целлюлозной части сополимера 72 вес % серной кислотой. КП привитых цепей определяли по характерной вязкости полимера, выделенного после гидролиза целлюлозной части сополимера в диметилформамидом. Полученные сополимеры Ц-ПМВП нерастворимы в



органических растворителях и кадоксене. Путем этерификации целлюлозной части сополимера ледяной уксусной кислотой с ангидридом трифторуксусной кислоты получали растворимые в органических растворителях сополимеры ТАЦ-ПМВП.

Содержание ПМВП в сополимере определяли методом УФ-спектроскопии по поглощению света растворами сополимеров в метиленхлориде при $\lambda = 270$ нм[2-7]методом светорассеяния растворов определены молекулярные массы привитых сополимеров. Методом Будтова исследованы умеренно концентрированные растворы смесей ТАЦ+ПМВП в полимерных растворителях. Определен коэффициент межмолекулярного термодинамического взаимодействия – γ_{12} .

Изучена термодинамическая устойчивость привитых сополимеров и смесей полимеров и рассчитаны средние свободные энергии смешения полимеров - Δg_x .

Получены комплексы привитых сополимеров ТАЦ-ПМВП с никелем и изучено влияние ММ боковых цепей на приведенную вязкость комплексов в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суспензионной полимеризации винилиденхлорида // Actual trends of modern scientific research //, Abstracts of VI International Scientific and Practical Conference Munich, Germany. С 159-163 17-19 January 2021.
2. Polymer science and technology "Robert O. Ebewele CRC Press Boca Raton New York, 2000 у. р. 544.
3. Исмаатов С.Ш., Тешаева М.Ш., Жураев А.О. Получение композиционных полимерных материалов для сухих пищевых продуктов / Журн. "Вопросы науки и образования", № 1 (13), Москва 2018, стр 19-20.
4. Research of changes in the quality indicators of bleached cottonseed oil and its products / S.Sh. Ismatov, Mamatkulov F. G. // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences Scientific journal № 3–4 2019 (March– April) p16-20.
5. Кулезнов В.Н., Клыкова В.Д., Догадкин Б.Н. Коллоидн.ж. 1968, т.30, № 2, с.255-256
6. Кулезнов Л.С., Воюцкий С.С. – коллоидн.ж., 1973, т.85, № 1, с.40-43
7. З. Догадкин Б.А., Кулезнов В.Н., Пряхина С.Ф. – коллоидн.ж., 1959, т.21, №2, с.174-180
8. Makhmudovna K. Z., Anvarovich O. A. MATHEMATICAL APPARATUS FOR THE CRYOPROCESSING OF PLANT MATERIALS. EPRA International Journal of Multidisciplinary Research (IJMR) - Peer Reviewed Journal Volume: 7 | Issue: 4 | April 2021 | | Journal DOI: 10.36713/epra2013 | | SJIF Impact Factor 2021: 8.047 | | ISI Value: 1.188
9. Мухамадиева К. Б., Каримова З. М. Математический аппарат процессов криообработки растительных материалов // Universum: технические науки. – 2020. – №. 6-2 (75).

