

УДК 541.64;541.12;678.02

М.Л. ЕРИЦЯН, Р.А. КАРАМЯН, Ф.О. КАРАПЕТЯН, Н.М. БЕЙЛЕРЯН

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НЕОРГАНИЧЕСКИМИ И ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Проведена модификация поливинилового спирта марки 7/2 минеральными и органическими кислотами в водных растворах. Определены оптимальные условия проведения процесса модификации. Благодаря содержанию реакционноспособных функциональных групп и наличию трехмерной структуры продукт обладает повышенной способностью водопоглощения. Модифицированные образцы исследованы методом ИК-спектроскопии.

Поливиниловый спирт (ПВС) является одним из водорастворимых синтетических высокомолекулярных соединений за счет имеющихся в нем гидроксильных групп. ПВС может подвергаться различным превращениям аналогично полимерам, приводящим к образованию новых продуктов, обладающих различными свойствами. По модификации ПВС имеется немало публикаций [1–3]. Согласно этим работам, выбор способа модификации ПВС зависит от сути поставленных конкретных задач. Такими задачами являются: получение нитей, веществ, используемых в лаковой промышленности, создание новых клеевых композиций и т. д. [4].

Нами поставлена задача – модифицировать ПВС неорганическими и органическими кислотами с целью получения полимеров, обладающих высокой водопоглощающей способностью.

Модификация ПВС соответствующими реагентами проводилась в водных растворах при строгом соблюдении количественных соотношений звеньев $-\text{CH}_2-\underset{\text{ОН}}{\text{СН}}$ и модификаторов (см. табл. I). В качестве модификато-

ров нами использованы: ортофосфорная кислота, ее кислые соли, акриловая и полиакриловая кислоты (ПАК), их соли, малеиновый ангидрид (МА). Как видно из табл. 1, в зависимости от природы модификатора максимальное содержание последнего в составе ПВС разное и колеблется в широком интервале от 2 до 26% (от исходного содержания модификатора). Следует отметить также, что независимо от исходного содержания модификаторов в ПВС (кроме ПАК) и времени проведения прививки, гелеобразования не наблюдается, т.е. в присутствии указанных модификаторов трехмерная сетка не образуется. Однако при модификации ПВС полиакриловой кислотой в водном растворе ПВС при увеличении концентрации ПАК (см. табл. I) через 20–28 мин. от начала процесса из раствора выделяется каучукоподобный набухший гель. После сушки его водопоглощающая способность не восстанавливается. На рисунке иллюстрирована водопоглощающая способность

Таблица 1

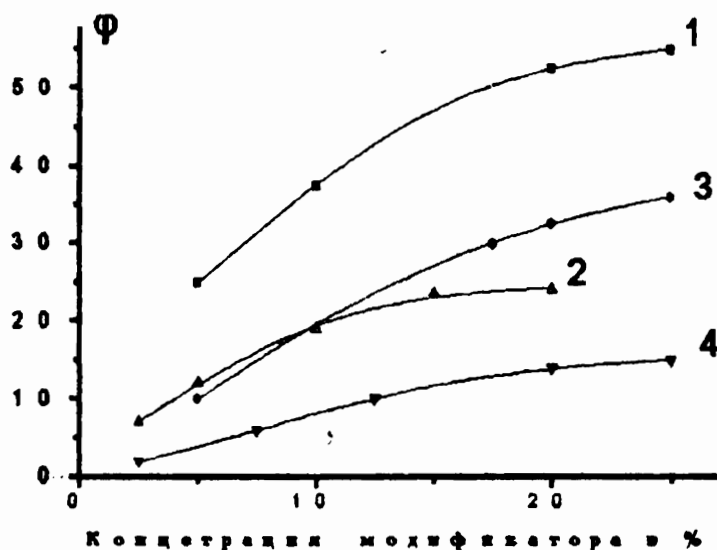
Условия модификации ПВС соответствующими модификаторами в интервале температур 95 + 100°C

Модификатор	Мольное соотношение: модификатор/ ВСЗ*	Количество прививше- го модификатора к ПВС от его исходного содержания, %	Время мо- дификации (ч)
H_3PO_4	0,1	3,6	3,5
	0,3	7,7	
	0,7	18,13	
	0,8	20,2	
	0,9	20,3	
	1,0	20,3	
KH_2PO_4	0,1	2,8	5,0
	0,3	6,8	
	0,5	12,7	
	0,6	12,75	
	0,7	12,7	
МА	0,3	9,6	7,0
	0,5	14,7	
	0,8	20,9	
	1,0	23,0	
	1,2	25,5	
	1,4	26,0	
ПАК	1,5	26,0	10,0
	0,05	3,9	
	0,07	13,7	
	0,1	20,3	
	0,12	20,3	
	0,15	20,4	

Примечание: * ВСЗ — $-\text{CH}_2-\underset{\text{ОН}}{\text{CH}}$ звенья в ПВС.

(ϕ) образцов привитых ПВС в зависимости от содержания модификаторов в них.

Из рисунка следует, что ϕ модифицированного полимера повышается, если вместо кислоты использовать ее водорастворимую соль (напр., при за-



Зависимость водопоглощающей способности ϕ от концентрации модификаторов: 1) H_3PO_4 , 2) KH_2PO_4 , 3) МА, 4) ПАК.

мене H_3PO_4 на KH_2PO_4). Отсюда следует, что если модифицированные кислотами полимеры обрабатывать водным раствором щелочи, повышается их водопоглощающая способность, кроме того, эти полимеры можно перевести из каучукоподобного состояния в порошок. Из рисунка следует также, что можно оценить оптимальное количество модификатора в ПВС, которое обеспечивает максимальную водопоглощающую способность. В частности для H_3PO_4 этот предел составляет 20–25% от общего содержания звеньев $-CH_2-\underset{\text{ОН}}{\underset{|}{\text{C}}}-$ в ПВС, 10–12,7% – в случае KH_2PO_4 , 25–26% – для

МА и 20–20,4% – для ПАК. В дальнейшем модифицированные образцы с оптимальными составами обрабатывались водным раствором $NaOH$ и исследовалась их поглощающая способность. Эти данные приводятся в табл. 2. Из проведенных нами исследований можно заключить, что для достижения максимального эффекта необходимо вводить в состав ПВС активные ионогенные группы и в процессе модификации обеспечивать образование такой пространственной сетки, которая позволила бы свободную диффузию молекул воды в межузловое пространство полимерных сеток.

Таблица 2

Зависимость степени водопоглощения полимеров
от содержания вводимого в них $NaOH$

ПВС модифицированный	Содержание привившегося модификатора от общих ВСЗ в полимере, %	$NaOH$ от содержания модификатора в полимере, %	Водопоглощение (φ), г воды на 1 г полимера
H_3PO_4	25,0	5	15
	"_"	10	22
	"_"	15	27
	"_"	20	29
	"_"	25	Р.П.*
KH_2PO_4	12,5	3	29
	"_"	5	38
	"_"	10	Р.П.
МА	25	5	42
	"_"	8	51
	"_"	15	58
	"_"	20	62
	"_"	25	Р.П.
ПАК	20**	5	55
	"_"	10	67
	"_"	13	74
	"_"	18	79
	"_"	20	Р.П.

Примечания: * Р.П. – начало растворения полимера.

** Содержание – $COOH$ групп в полимере от общего количества ВСЗ в ПВС.

Экспериментальная часть. ИК-спектры полимеров сняты на приборе UR-20. Во всех экспериментах использовался ПВС марки 16/1. Применялись H_3PO_4 и KH_2PO_4 марки ч. д. а. Малеиновый ангидрид очищался сублимацией (т. пл. $52,8^\circ C$), акриловая кислота очищалась согласно [5] и использовалась фракция с $n_D^{20} - 1,4224$. ПАК получена радикальной полимеризацией акриловой кислоты в воде, инициированной персульфатом аммония по ме-

тодике, описанной в [6]. Средняя молекулярная масса ПАК определялась вискозиметрически [7]. Использовались образцы ПАК с $\bar{M}$, равным 80000. Содержание модификатора ПВС определялось по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_0}{m_1} 100,$$

где m_1 – масса полимера после модификации и m_0 – масса ПВС до модификации.

ϕ – определяют гравиметрическим методом.

Опыты проводились следующим образом: 2,5 г ПВС растворяются в 18 мл воды. Затем, не прекращая перемешивания, в зависимости от условий опыта постепенно вводятся 5,9 + 0,6 г (0,06–0,006 моля) H_3PO_4 или 5,37 + 0,77 г (0,04 + 0,056 моля) KH_2PO_4 , растворенного в 71,6 мл воды. Температуру реакционной массы доводят до 95 + 98°С и при этой температуре продолжают перемешивание 4,5–5 часов, после чего ее охлаждают. Общую массу делят на две равные части. Одну часть, нагретую до 50–60°С, обрабатывают водным раствором $NaOH$, концентрация которого указана в табл. 2. Из обеих частей отгоняют воду и выделившийся полимер неоднократно промывают водой, этиловым спиртом и ацетоном. Полимер сушат при остаточном давлении, равном 1,5–2 мм рт.ст., при температуре 55–60°С до постоянной массы. Модифицированный ортофосфорной кислотой ПВС – белого цвета, эластичен. Модифицированные дигидрофосфатом калия продукты, а также полимеры, обработанные водным раствором $NaOH$, – белые, хрупкие порошки. В ИК-спектрах образцов модифицированных полимеров обнаружены следующие полосы поглощения в $см^{-1}$: 1240–1260 (–O–P–O–), 1720–1750 (–O–C(=O)–CH₃), 3240–3380 (ОН).

Модификация ПВС малеиновым ангидридом (МА). Модификация проводилась согласно вышеописанному методу с той разницей, что при постоянстве количества ПВС (2,5 г ПВС, растворенного в 18 мл воды) в зависимости от условий опытов варьировали количество МА (от 1,8 до 8,825 г, или 0,018 + 0,09 моля). Модифицированные полимеры неоднократно промывали водой, этиловым спиртом и ацетоном. Продукты реакции сушили под вакуумом (в остаточном 1,5–2 мм рт.ст.) при 55–60°С до постоянной массы. Выделяется белый продукт с желтым оттенком.

В ИК-спектрах обнаружены следующие поглощения в $см^{-1}$: 1300–1400, 1610–1560 (–C(=O)–O–), 1620–1710 (–C(=O)–O–N), 1710–1730 (O–C(=O)–CH₃), 3100–3400 (ОН).

Модификация ПВС полиакриловой кислотой. 2,5 г ПВС, растворенного в 18 мл воды, взаимодействуют соответственно с 0,086 + 0,65 г (0,0012–0,009 моля по акриловокислотным звеньям) ПАК, растворенной в 50 мл воды. рН реакционной массы доводят до 1,5–2 соляной кислотой и при температуре 95–98°С перемешивают 5, 5–7 часов; через 5–5,5 часа от начала реакции наблюдаются гелеобразование и резкое повышение вязкости реакционной массы. Последнюю разделяют на две части, при непрерывном перемешивании к одной части постепенно прибавляют рассчитанное коли-

чество (см. табл. 2) водного раствора NaOH до $\text{pH} = 8,5+9$. Из обеих частей под вакуумом отгоняют воду и осадок неоднократно промывают сначала водой, а затем этиловым спиртом и ацетоном. Продукты сушат под вакуумом (1,5–2 мм рт. ст.) при 55–60°C до постоянной массы. Выделяется белый продукт с желтым оттенком.

В ИК-спектрах обнаружены следующие поглощения в см^{-1} : 1300–1400, 1610–1560 ($-\text{C}=\text{O}-$), 1690–1710 ($-\text{C}=\text{O}-\text{OH}$), 1710–1730 ($-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-$), 3100–3400 (ОН).

Армпединститут, ЕГУ

Поступила 29.03. 1999

ЛИТЕРАТУРА

1. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1960, с.279–390.
2. Subramanian Srinivas, Les. Sunggyn. – J. Appl. Polym. Sci, 1998, №5, p. 10001.
3. Островская В.М., Тризно В.П., Мнацаканов С.С., Розенберг М.Э. – ВМС, 1968, т. 10(Б), №9, с. 685.
4. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Изд-во Химия, 1983, с. 164.
5. Пат. 5668078, США (Sumiya Tokashi, Koike Masanori, Tanaka Kenji), 1997.
6. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 281.
7. Цян Жень-Юань. Определение молекулярных весов полимеров М.: Изд-во иностр. лит., 1962, гл. III.

Մ.Լ. ԵՐԻՅԱՆ, Ռ.Ա. ԶԱՐԱՄԻԱՆ, Ֆ.Է. ԿԱՐԱՊԵՏԻԱՆ, Ն.Մ. ԲԵՅԼԵՐԻԱՆ

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐԻՏԻ ՄՈԴԻՖԻԿԱՑՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ
ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐՈՎ

Ամփոփում

Ջրային միջավայրում ուսումնասիրված է 7/2 մակնիշի պոլիվինիլսպիրտի (ՊՎՍ) մոդիֆիկացիան օրգանական և անօրգանական թթուներով:

Որոշված են մոդիֆիկացման արդյունավետ պայմանները: Պոլիմերը՝ շնորհիվ եռաչափ կառուցվածք ունեցող ֆունկցիոնալ խմբերի պարունակության, օժտված է բարձր ջրակլանիչ հատկությամբ: Մոդիֆիկացված նմուշները ուսումնասիրված են ԻԿ-սպեկտրոսկոպիական մեթոդով:

M.L. ERITZIAN, R.A. KARAMIAN, F.H. KARAPETIAN, N.M. BEYLERIAN

MODIFICATION BY POLYVINYLALCOHOL BY INORGANIC AND ORGANIC ACIDS

Summary

Due to the maintenance of reactionable functional groups and the existence of three-dimensional structure the polymer possesses a high ability of water absorption. The modified samples are studied by IR spectroscopy.