

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 1

УДК 541.64+678.745

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

С. А. Эльгарф, А. А. Конкин, З. А. Роговин

Одним из перспективных направлений модификаций свойств полимерных материалов является синтез привитых сополимеров. Привитую полимеризацию винильных мономеров к полиакрилонитрилу (ПАН) можно осуществить путем его предварительного облучения [1] или методами, основанными на реакции передачи цепи [2]. К недостаткам этих методов относится частичная деструкция ПАН при облучении и образование в большинстве случаев гомополимера. В связи с этим представляло интерес изыскание новых способов получения привитых сополимеров ПАН, лишенных указанных выше недостатков, и изучение свойств привитых сополимеров ПАН.

В ПАН не содержится реакционноспособных функциональных групп, поэтому в рассматриваемом случае не представляется возможным применение химических методов инициирования для синтеза привитых сополимеров ПАН. Учитывая это обстоятельство, мы вместо ПАН применяли сополимер акрилонитрила (АН) и а-метакролеина (МА). Наличие в сополимере альдегидной группы дает возможность применить для синтеза привитых сополимеров окислительно-восстановительную систему, в которой полимер выполняет роль восстановителя. Впервые синтез привитых сополимеров с использованием окислительно-восстановительной системы был описан Мино и Кайзерманом [3]. В литературе не описан синтез привитых сополимеров на основе полимеров, содержащих альдегидную группу, поэтому мы считали целесообразным провести исследования в этой области.

В качестве исходного продукта применяли линейный сополимер, содержащий 2—12 вес.% второго компонента. Синтез сополимера акрилонитрила и метакролеина (ПАНМ) осуществляли на окислительно-восстановительной системе по методике, описанной в работе [4]. В работе применяли сополимеры ПАНМ с удельной вязкостью 0,432—1,26, определенной для 0,5%-ных растворов сополимера в диметилформамиде. Привитую полимеризацию проводили с применением окислительно-восстановительной системы, в которой окислителем служили соли Ce^{4+} , а восстановителем — альдегидные группы сополимера. В данной работе предусматривался синтез привитых сополимеров ПАНМ с ПАН и полиметакрилатом (ПМА). Синтез привитых сополимеров ПАНМ — ПАН и ПАНМ — ПМА был выбран по следующим соображениям. Привитый сополимер ПАНМ — ПАН по существу представляет собой разветвленный полимер ПАН, так как боковые цепи образованы ПАН. Он является удобным объектом для изучения влияния боковых цепей на физико-химические и механические свойства полимера. ПАН относится к сравнительно жестким полимерам, в то время как ПМА является гибким полимером. Поэтому на примере привитого сополимера ПАНМ — ПМА можно выяснить влияние гибких боковых цепей на свойства привитого сополимера.

Влияние концентрации H_2SO_4 и Ce^{4+} на реакцию образования привитого сополимера ПАНМ — ПАН. Как было указано выше, для получения привитых сополимеров применяли окислительно-восстановительную систему, в которой роль окислителя выполняли соли Ce^{4+} . Было исследовано влияние концентрации компонентов окислительно-восстановительной системы (H_2SO_4 , Ce^{4+}) на реакцию привитой сополимеризации, проводимую в атмосфере воздуха. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Кривая 1 показывает влияние концентрации H_2SO_4 при постоянной концентрации ионов церия Ce^{4+} , равной $28,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, кривая 2 — влияние H_2SO_4 при одновременном изменении Ce^{4+} в пределах $14,16 \cdot 10^{-4} — 84,96 \cdot 10^{-4}$ моль/л и, наконец, кривая 3 — влияние произведений концентраций $[H_2SO_4] \cdot [Ce^{4+}]$ на величину привеса привитого сополимера ПАНМ — ПАН. Из сравнения хода кривых 1 и 2 видно, что увеличение содержания ионов церия в растворе в приведенных выше преде-

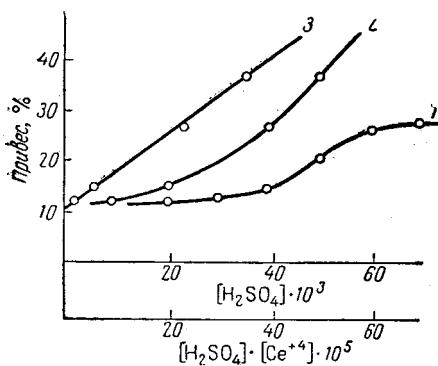


Рис. 1

Рис. 1. Влияние H_2SO_4 и Ce^{4+} на реакцию образования привитого сополимера ПАНМ — ПАН:

1 — влияние концентрации H_2SO_4 при постоянной концентрации Ce^{4+} ; 2 — влияние концентрации H_2SO_4 при переменной концентрации Ce^{4+} ; 3 — влияние $[H_2SO_4] \cdot [Ce^{4+}]$

Рис. 2. Влияние $[H_2SO_4]^2$ на скорость образования (привес, % / мин) привитого сополимера ПАНМ — ПАН

лах приводит к увеличению выхода привитого сополимера. Действительно, если бы Ce^{4+} не влияла на скорость реакции, то кривые 1 и 2 должны были бы совпадать между собой.

Минко и сотр. [5] при изучении полимеризации акриламида на окислительно-восстановительной системе 3-хлор-1-пропанол — церийаммонийнитрат пришли к выводу, что Ce^{4+} в растворе не влияет на скорость полимеризации. К аналогичному заключению пришли авторы работы [6]. При проведении реакции в атмосфере аргона подобная закономерность имеет место для окислительно-восстановительной системы альдегид — сульфат церия. При изменении концентрации Ce^{4+} в пределах $9,9 \cdot 10^{-2} — 29,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л привес полимера составлял 10—12 %. В случае проведения реакции в атмосфере воздуха наблюдается увеличение выхода привитого сополимера по мере повышения Ce^{4+} . Кислород является ингибитором реакции привитой сополимеризации, поэтому по мере увеличения Ce^{4+} возрастает число возникших мацрорадикалов, часть которых взаимодействует с кислородом воздуха, уменьшая его ингибирующее действие, вследствие чего выход привитого сополимера возрастает.

Ход кривой 1 (рис. 1) изменяется довольно своеобразно. Судя по изменению привеса с увеличением H_2SO_4 до $40 \cdot 10^{-3}$ моль/л, скорость реакции прививки изменяется незначительно. При изменении концентрации H_2SO_4 в пределах $40 \cdot 10^{-3} — 60 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается заметное увеличение скорости реакции, тогда как дальнейшее увеличение H_2SO_4 приводит к незначительному увеличению скорости реакции. Вероятно, изменение скоро-

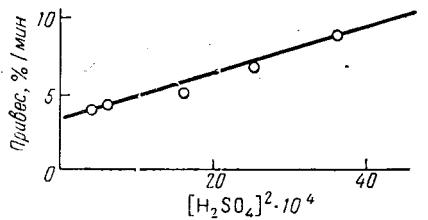


Рис. 2

сти реакции прививки обусловлено влиянием H_2SO_4 на величину потенциала Ce^{4+}/Ce^{3+} . Величина потенциала E определяется (7) выражением:

$$E = \frac{[Ce^{4+}(SO_4)_3^{2-}]}{[Ce^{3+}] \cdot [SO_4^{2-}]^3}. \quad (1)$$

Видимо, при H_2SO_4 до $40 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация SO_4^{2-} недостаточна для образования $Ce^{4+}(SO_4)_3^{2-}$ и поэтому потенциал низкий. При H_2SO_4 , изменяющейся в пределах $40 \cdot 10^{-3} - 60 \cdot 10^{-3}$ моль/л, происходит интенсивное образование указанного комплекса; при этом увеличивается E и скорость реакции прививки. Если содержание H_2SO_4 в растворе превышает $60 \cdot 10^{-3}$ моль/л, то это приводит к увеличению концентрации ионов $(SO_4)^{2-}$, согласно уравнению (1), к уменьшению E и скорости реакции.

Если скорость реакции прививки при постоянной Ce^{4+} и переменной H_2SO_4 выразить как функцию $[H_2SO_4]^2$, то, согласно рис. 2, получается линейная зависимость.

Согласно кривой 3 (рис. 1), зависимость величины привеса от произведения $[H_2SO_4] \cdot [Ce^{4+}]$ выражается линейной функцией. Скорости реакции привитой полимеризации также изменяются линейно от произведения $[H_2SO_4] \cdot [Ce^{4+}]$.

Влияние содержания альдегидных групп в ПАНМ на скорость реакции прививки. Исследование влияния количества альдегидных групп в сополимере ПАНМ на течение реакции образования привитого сополимера интересно с точки зрения выяснения механизма реакции инициирования и выбора оптимального состава исходного сополимера ПАНМ для получения привитого сополимера ПАНМ — ПАН и других привитых сополимеров.

Механизм инициирования реакции привитой полимеризации на окислительно-восстановительных системах не выяснен, и в литературе по этому вопросу имеются противоречивые данные. По мнению одних исследователей [5], ионы церия образуют комплексы, которые участвуют в реакции инициирования. Другие исследователи [8] считают, что окисление гидроксильных и альдегидных групп протекает без образования промежуточного комплекса.

Реакцию привитой полимеризации в этой серии опытов проводили в атмосфере кислорода воздуха и аргона. Результаты приведены ниже:

Содержание СОН-групп в исходном сополимере, %	1	2	6
Привес (%) при прове- дении реакции: на воздухе	4,4	10,8	7,0
в аргоне	27	25	27

Приложение. Продолжительность реакции в аргоне — 40 мин.,
в атмосфере воздуха — 75 мин., температура 16°, $H_2SO_4 = 19,84 \cdot 10^{-3}$
моль/л, $Ce^{4+} = 28,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Как видно из приведенных данных, скорость реакции прививки АН к ПАНМ в среде аргона не зависит от содержания СОН-групп в сополимере. Эти данныекосвенно указывают на образование комплексов с участием СОН-групп и ионов Ce^{4+} и на их влияние на скорость реакции прививки. В самом деле, если бы промежуточные комплексы не возникали, то скорость реакции должна была бы повышаться с увеличением содержания СОН-групп в сополимере.

При проведении реакции в атмосфере воздуха, с увеличением количества СОН-групп в ПАНМ наблюдается тенденция к повышению выхода привитого сополимера.

Влияние продолжительности реакции на выход привитых сополимеров ПАНМ — ПАН и ПАНМ — ПМА. Реакция привитой полимеризации АН и МА к ПАНМ в атмосфере воздуха вследствие ингибирующего действия кислорода воздуха протекает с небольшой

скоростью. Поэтому дальнейшие исследования по синтезу привитых сополимеров ПАНМ — ПАН и ПАНМ — ПМА проводили в атмосфере аргона. Для синтеза привитых сополимеров ПАНМ — ПАН применяли 7% -ные водные растворы АН. Осуществить разделение привитого сополимера ПАНМ — ПАН и гомополимера (ПАН) в случае его образования не представляется возможным.

Гомополимеризация АН под влиянием соли церия протекает с большим индукционным периодом (не менее 60 мин. на воздухе и 40 мин. в аргоне). Поэтому период синтеза привитого сополимера был менее продолжителен, чем индукционный период реакции гомополимеризации АН. Конечно, и в этом случае не исключена возможность образования небольших количеств гомополимера в результате реакции передачи цепи. Влияние продолжительности реакции на выход и удельную вязкость ПАНМ — ПАН приведено на рис. 3.

Судя по выходу привитого сополимера, скорость реакции незначительно изменяется во времени. При проведении реакции в атмосфере аргона в пределах индукционного периода можно получить привитый сополимер ПАНМ — ПАН, содержащий до 20% ПАН в боковых цепях. Привитые ПАНМ — ПАН имеют высокую вязкость, которая на начальных стадиях реакции возрастает пропорционально продолжительности реакции. При привесе, составляющем 20%, удельная вязкость привитого сополимера увеличивается до четырех при вязкости исходного сополимера, близкой к единице. Вероятно, в процессе привитой сополимеризации образуются большие боковые цепи ПАН.

Влияние времени на выход и удельную вязкость привитого сополимера ПАНМ — ПМА

Время, мин.	Привес от ПАНМ, %		Количество фомополимера, % от ПАНМ	Эффективность прививки, %	Уд. вязкость 0,5%-ного раствора
	до экстрагирования	после экстрагирования			
5	13,3	11,1	2,3	83	1,55
10	21,6	18,8	2,9	86	1,82
21	34,4	30,4	3,0	88	1,92
30	39,0	34,7	4,3	89	2,10
40	49,0	42,8	6,2	87	2,19
45	49,4	43,6	5,8	88	2,12

Примечание. Модуль 1 : 50, $H_2SO_4 = 19,84 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $Ce^{4+} = 28,32 \cdot 10^{-4}$ моль/л, температура 20°, содержание альдегидных групп в ПАНМ — 1%.

При синтезе привитых сополимеров ПАНМ — ПМА применяли 3—4% -ные водные растворы мономера. Гомополимер удаляли длительной обработкой привитого сополимера ацетоном, в котором хорошо растворяется ПМА. Приведенные выше результаты показывают, что, изменяя условия реакции, можно получить привитые сополимеры ПАНМ — ПМА различного состава. При продолжительности реакции, не превышающей индукционного периода гомополимеризации МА, получается привитый сополимер ПАНМ — ПМА, содержащий до 44% ПМА. В процессе прививки протекает гомополимеризация мономера, однако образуется относительно небольшое количество гомополимера ПМА. Эффективность прививки составляет 85—90%. Характерно, что выход гомополимера почти не зависит от продолжительности реакции (см. таблицу).

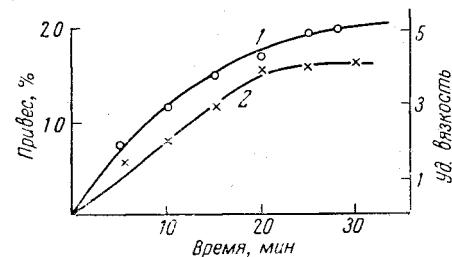


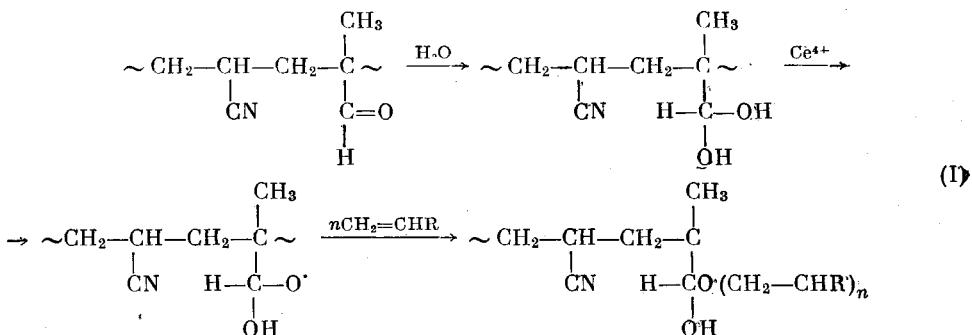
Рис. 3. Влияние продолжительности реакции на выход и удельную вязкость привитого сополимера ПАНМ — ПАН:
1 — привес, 2 — уд. вязкость

Вязкость привитого сополимера ПАНМ — ПМА возрастает по мере увеличения привеса, но она значительно меньше вязкости привитого сополимера ПАНМ — ПАН. Это явление может быть следствием образования более коротких боковых цепей ПМА или более высокой их гибкостью по сравнению с боковыми цепями ПАН.

Механизм инициирования реакции привитой сополимеризации. Несмотря на то, что синтезу привитых сополимеров на окислительно-восстановительных системах, в которых соли Ce^{4+} играют роль восстановителя, посвящено большое число работ, вопрос о месте локализации неспаренного электрона выяснен только для некоторых систем. Механизм инициирования привитой полимеризации к полимерам, содержащим альдегидную группу, в литературе не освещен.

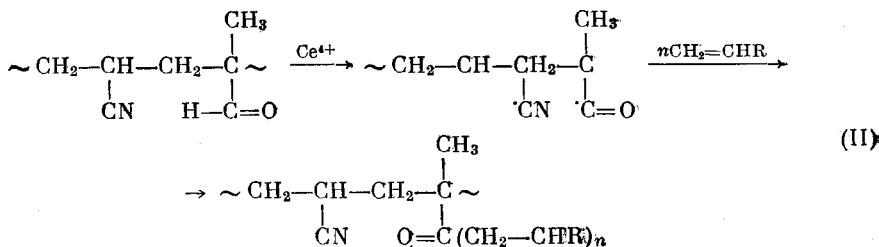
Для сополимера ПАНМ, содержащего альдегидную группу, можно представить два варианта образования активных центров, вызывающих привитую сополимеризацию.

1) Неспаренный электрон локализован у атома кислорода:



Согласно проведенной схеме вначале происходит гидратация альгидной группы с образованием гидроксильных групп и последующее окисление одной из них.

2) Неспаренный электрон локализован у атома углерода. В этом случае реакция должна протекать по схеме:



Если реакция протекает по схеме (I), привитый сополимер должен содержать гидроксильные группы, а если по схеме (II), — карбонильные группы, причем количество карбонильных групп при образовании привитого сополимера не должно изменяться.

С целью выяснения механизма реакции инициирования определяли содержание карбонильных групп в исходном и привитом сополимерах, а также снимали ИК-спектры обоих полимеров. Как видно из данных, приведенных ниже, содержание карбонильных групп в сополимере ПАНМ и привитом сополимере ПАНМ — ПАН одинаково:

Содержание СОН-групп в сополимере ПАНМ, %	1,67	1,67
Привес привитого сополимера, % от исходного	15	40
Содержание СОН-групп в привитом сополимере, % от ПАНМ	1,61	1,68

Чтобы исключить влияние привитого компонента на интенсивность спектра C=O, ИК-спектры получали в условиях, при которых брали различные навески исходного и привитого сополимера, соответствующие одинаковому содержанию основной цепи в прешаратах *. Из приведенных на рис. 4 данных видно, что полосы, характерные для C=O, имеют одинаковую интенсивность. В спектрах также не обнаруживаются полосы HO-групп.

Таким образом, непосредственное определение содержания C=O-групп в исходном и привитом сополимере химическим методом, а также ИК-спек-

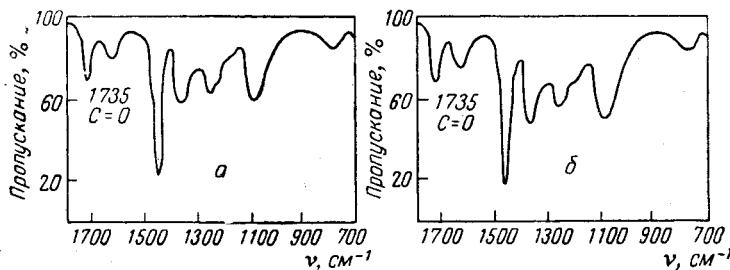


Рис. 4. ИК-спектры сополимера ПАНМ и привитого сополимера ПАНМ — ПАН: *a* — спектр ПАНМ; *б* — спектр ПАНМ — ПАН

тры указывают на то, что привитая полимеризация винильных мономеров к полимерам, содержащим альдегидную группу, протекает по схеме (II) с локализацией неспаренного электрона у атома углерода, а привитая цепь к основной цепи присоединена через C—C-связь.

Выводы

- Синтезированы привитые сополимеры полиакрилонитрила, содержащего небольшое количество звеньев метакролеина, с полиакрилонитрилом (ПАНМ — ПАН) и с полиметакрилатом (ПАНМ — ПМА).
- Исследовано влияние концентраций сульфата церия и H₂SO₄ на реакцию образования привитого сополимера ПАНМ — ПАН.
- Исследовано влияние продолжительности реакции на количество образовавшегося привитого сополимера ПАНМ — ПАН и ПАНМ — ПМА.
- Показано, что иницирование привитой полимеризации на окисительно-восстановительной системе, в которой роль восстановителя играют альдегидные группы полимера, протекает с локализацией неспаренного электрона у карбонильного атома углерода, и боковая цепь к основной цепи в привитом сополимере присоединена через C—C-связь.

Московский текстильный
институт

Поступила в редакцию
10 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

- Ch. Sevine, T. Taylor, J. Appl. Polymer. Sci., **5**, 606, 1961.
- A. Нунуаг, E. Roth, Faser- und Textiltechnik, **8**, 99, 1957.
- G. Mino, S. Kaiserman, J. Polymer Sci., **31**, 242, 1958.
- А. Р. Колык, А. А. Конкин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1963, № 4, 12.
- G. Mino, S. Kaiserman, E. Rasmussen, J. Polymer. Sci., **38**, 134, 1959.
- Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 12.
- C. Smith, C. Getz, Industr. and Engng. Chem., **10**, 191, 1938.
- L. Hargreaves, H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., **51**, 1105, 1955.

* Авторы выражают благодарность Н. Макаревич за определение ИК-спектров.

SYNTHESIS OF POLYACRYLONITRILE GRAFT-COPOLYMERS

S. A. El'garph, A. A. Konkin, Z. A. Rogovin

Summary

Graft-copolymers of polyacrylonitrile containing small amounts of methacrolein units with polyacrylonitrile (PANM — PAN) and polymethylacrylate (PANM — PMA) were synthesized. It was studied the effect of H_2SO_4 and Ce^{+4} concentration, the content of aldehyde groups in initial copolymer and the time of the reaction on the graft — copolymer PANM — PAN and PANM — PMA yield. Changing the reaction condition one could obtain graft-copolymers with 20% of grafted PAN and 45% of grafted PMA. Initiation of graft-copolymerization by means of redox system with aldehyde groups acting as reducing agents proceedes with localization of unpaired electron at carbonyl carbon atom and the backchain in copolymer is joined to the main chain through C — C bond.