

УДК 678.54:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТЕРМО- И ФОТОДЕСТРУКЦИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*P. B. Вирник, Ю. А. Ершов, Н. К. Фрунзе,
P. M. Лившиц, A. A. Берлин*

Одним из перспективных методов модификации целлюлозы является прививка синтетических полимеров [1]. В работах [2, 3] показано, что термо- и светостойкость целлюлозных волокон может быть повышена путем прививки к целлюлозе полиакрилонитрила (ПАН) и полиметилвинилпиридина (ПМВП). Данных о механизме процесса свето- и термостарения модифицированной прививкой целлюлозы очень мало [3].

В данной работе исследовано изменение спектров ЭПР указанных выше объектов при УФ-облучении и нагревании с целью выяснения механизма их термо- и светостарения.

Экспериментальная часть

Привитые сополимеры целлюлозы с ПАН и ПМВП получены по методике [4]. В работе были использованы волокна из привитых сополимеров целлюлозы с ПАН, содержащие от веса исходной целлюлозы 31% (ПАН-31), 53% (ПАН-53), 105% (ПАН-105) и 148% ПАН (ПАН-148), а также волокно из привитого сополимера целлюлозы с ПМВП, содержащее 25% ПМВП от веса целлюлозы (ПМВП-25). Средневесовой молекулярный вес целлюлозы 48 000, ПАН — 100 000 — 260 000, ПМВП — 142 000.

Нагревание образцов проводили в воздушном термостате при 160—190° на воздухе и в вакууме (10^{-4} мм). Облучали образцы нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000, помещенной в фокус кварцевой линзы ($f_л = 160$ мм, диаметр 100 мм). Осветительная установка снабжена фокусирующим зеркалом диаметром 100 мм. Расстояние ампулы с образцом до линзы — 90 мм. Температура образцов при облучении 25—30°. Интегральный световой поток на образце по измерениям с помощью ферриоксалаткалийного актинометра [5, 6] составлял $2,04 \cdot 10^{17}$ квант/сек (в интервале 2537—4360 Å). Контроль постоянства светового потока осуществляли по амперметру и вольтметру в цепи лампы. Спектры ЭПР сняты на радиоспектрометре ИХФ-2. Количество парамагнитных центров (ПМЦ) определяли путем сравнения с эталоном (ДФПГ — 10^{18} ПМЦ и производное N-окси-пиридина* — $1,82 \cdot 10^{16}$ ПМЦ). Средняя относительная ошибка измерения количества ПМЦ — 10%; средняя относительная ошибка определения энергии активации — 8%; предэкспоненциального множителя — 6%.

Результаты и их обсуждение

Ранее было показано, что при нагревании и УФ-облучении целлюлозы, модифицированной прививкой поливинилхлорида (ПВХ), образуются стабильные, характерные для полимеров с системой сопряженных связей ПМЦ, кинетика накопления которых определяется скоростью инициирования и количеством привитого ПВХ.

Роль целлюлозы в образовании стабильных ПМЦ оказалась незначительной. Аналогичная картина наблюдается и в случае нагревания и облучения привитых сополимеров целлюлозы с ПАН и ПМВП. Привитые со-

* Это вещество любезно предоставлено Э. Г. Розанцевым.

полимеры целлюлозы с ПАН или ПМВП при нагревании или облучении темнеют и параллельно происходит образование стабильных ПМЦ. Спектры ЭПР образующихся ПМЦ для всех изученных привитых сополимеров целлюлозы с ПАН и с ПМВП имеют вид синглета без сверхтонкой структуры (рис. 1).

Полуширина линии спектра ЭПР всех образцов, подвергнутых облучению на воздухе $\Delta H = 9,6 \text{ э} (g = 2,0027)$, подвергнутых нагреванию $\Delta H = 6,24 \text{ э}, (g = 2,0024)$. При снятии спектров ЭПР гомополимеров ПАН и ПМВП, нагретых в тех же условиях, были получены аналогичные сигналы с такими же ΔH и g , как у соответствующих модифицированных волокон. Немодифицированное вискозное волокно, нагретое и облученное в тех же условиях, сигнала ЭПР не дало.

Как и в случае привитого сополимера целлюлозы с ПВХ, количество ПМЦ в образцах с ПАН и с ПМВП при нагревании или облучении возрастает со временем, достигает максимума, а затем падает. При $160-180^\circ$ накопление ПМЦ идет с периодом индукции τ_0 порядка нескольких часов. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для всех образцов модифицированных вискозных волокон максимальное количество ПМЦ (в пересчете на 1 г привитого ПАН или ПМВП) близко к максимальному количеству ПМЦ, образующихся при нагревании в аналогичных условиях гомополимеров ПАН и ПМВП. В табл. 2 приведены данные по кинетике накопления ПМЦ при нагревании в различных образцах. Начальная скорость

(v_0') накопления ПМЦ в расчете на 1 г привитого ПАН с увеличением количества привитого ПАН падает. Энергии активации, определенные по зависимости логарифма начальной скорости выхода ПМЦ от $1/T$ для образцов привитого сополимера целлюлозы и ПАН, в среднем на 5 ккал/моль выше, а в привитом сополимере целлюлозы с ПМВП на 2 ккал/моль ниже, чем для привитого сополимера целлюлозы с ПВХ.

Рис. 1. Спектр ЭПР образца ПАН-53:

a — облучение ($I = 2 \cdot 10^{17}$ квант/сек), *b* — нагревание при 160°

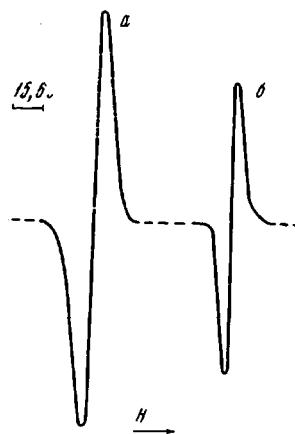


Таблица 1

Влияние нагревания и облучения на время достижения максимума (t_{\max}) и максимальный выход ПМЦ в сополимерах целлюлозы с ПАН и ПМВП

| Образец | 160° | | | | 190° | | | | УФ-облучение 2, 04 · 10^{17} квант/сек | | |
|--------------------|------------------------------|---|----------------------|-----------------------|------------------------------|---|----------------------|-----------------------|--|----------------------|-----------------------|
| | $t_{\max} \cdot 10^{-3}$ сек | $(t_{\max} - \tau_0) \cdot 10^{-3}$ сек | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n'_0 \cdot 10^{-16}$ | $t_{\max} \cdot 10^{-3}$ сек | $(t_{\max} - \tau_0) \cdot 10^{-3}$ сек | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n'_0 \cdot 10^{-16}$ | $t_{\max} \cdot 10^{-3}$ сек | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n'_0 \cdot 10^{-16}$ |
| ПАН-31 | 57,5 | 47,6 | 15,2 | 66 | 45,0 | 45,0 | 23,2 | 97,8 | 32,4 | 83,5 | 360,0 |
| ПАН-53 | 57,5 | 46,7 | 21 | 61 | 45,0 | 45,1 | 32,5 | 94 | 36,0 | 58,1 | 168 |
| ПАН-105 | 52,0 | 41,2 | 30 | 59 | 45,0 | 45,0 | 51,5 | 100 | 28,8 | 16,2 | 32 |
| ПАН-148 | 54,0 | 44,6 | 37,5 | 64 | 44,2 | 43,1 | 58,5 | 98 | 32,5 | 15,9 | 26,6 |
| ПАН (гомополимер) | 58,5 | 53,1 | — | 67,0 | 44,2 | 43,1 | — | 106 | — | — | — |
| ПМВП-25 | 57,5 | 61,2 | 4,13 | 15,9 | 40,5 | 40,5 | 5,3 | 20 | — | — | — |
| ПМВП (гомополимер) | 57,5 | 64,8 | — | 14 | 43 | 43 | — | 18 | — | — | — |

n_0^* и n_0 — максимальный выход ПМЦ в расчете на 1 г сополимера и привитого полимера соответственно.

Таблица 2

Зависимость периода индукции (τ_0) и начальной скорости (v_0 и v_0') выхода ПМЦ от температуры и количества привитого полимера *

| Образец | $M \cdot 10^{-3}$ | 160° | | | 170° | | | 180° | | | 190° | | | E_a , ккал/моль | Предэкспоненциальный множитель $K \cdot 10^8$, ПМЦ/с·сек |
|---------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|---|
| | | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | | |
| ПАН-31 | 68 | 9,9 | 2,08 | 8,9 | 5,75 | 3,60 | 15,5 | 2,88 | 5,55 | 23,8 | 0 | 6,4 | 27,4 | 14,6 | 5,8 |
| ПАН-105 | 250 | 10,8 | 3,0 | 5,85 | 7,92 | 4,05 | 7,8 | 2,88 | 3,60 | 7,0 | 0 | 5,60 | 10,9 | 12,8 | 6,24 |
| ПАН-148 | 102,8 | 9,35 | 2,52 | 4,25 | 5,05 | 3,61 | 6,1 | 3,24 | 4,19 | 7,0 | 0 | 5,27 | 8,9 | 11 | 5,8 |
| ПАН (гомо-полимер) | 100 | 5,4 | 10,0 | 10,0 | -- | -- | -- | 3,6 | 22,2 | 22,2 | 0 | 27,8 | 27,8 | 12,8 | 17,7 |
| ПМВИ-25 | 142 | 10,8 | 3,93 | 17,8 | 7,2 | 4,26 | 20,8 | 1,44 | 5,00 | 25,0 | 0 | 7,25 | 36,25 | 5,46 | 4,0 |
| ПМВИ (гомо-полимер) | 120 | 7,2 | 19,2 | 19,2 | -- | -- | -- | 2,22 | 25,0 | 25,0 | 0 | 27,8 | 27,8 | 5,5 | 12 |

* Относительная ошибка измерения скорости 16%, индукционного периода — 13%. Средняя квадратичная ошибка для скорости 9%, для индукционного периода — 6%, коэффициенты вариации соответственно 2,5 и 2,3%, средние гарантированные ошибки 4,5 и 2,4%.

Зависимость начальной скорости накопления ПМЦ при облучении волокон ПАН-31 и ПМВП-25 от интенсивности УФ-света (табл. 3) показывает, что скорость выхода ПМЦ в обоих образцах пропорциональна интенсивности света.

Данные по накоплению ПМЦ в целлюлозе, модифицированной привитой ПАН и ПМВП, подтверждают предложенный ранее механизм образования стабильных ПМЦ для привитого сополимера целлюлозы с ПВХ.

Под действием тепла или света в привитом полимере протекают процессы, приводящие в конечном счете к образованию структур с сопряжен-

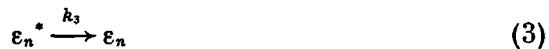
Таблица 3

Зависимость начальной скорости выхода ПМЦ от интенсивности УФ-света

| Интенсивность света | ПАН-31 | | | ПМВП-25 | | |
|---------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. | $v_0 \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$, ПМЦ/с·сек | $\tau_0 \cdot 10^{-3}$, сек. |
| I_0^* | 20 | 86,5 | 0 | 11 | 55 | 0 |
| $\frac{2}{3}I_0$ | 11 | 47,5 | 0 | 8,9 | 44,5 | 1,5 |
| $\frac{1}{2}I_0$ | 7,8 | 33,8 | 0 | 6,7 | 33,5 | 1,8 |
| $\frac{1}{3}I_0$ | 5,5 | 23,8 | 2,1 | 4,4 | 22,2 | 3,6 |

* $I_0 = 8,3 \cdot 10^{17}$ кванты/сек.

ными связями (ε_n), которые в результате термического или фотовозбуждения дают двойные радикалы, обнаруживаемые в виде стабильных ПМЦ.



(R_c — стабильные ПМЦ).

Параллельно в полимере идут радикальные процессы, приводящие к образованию нестабильных радикалов



которые могут рекомбинировать между собой



и со стабильными ПМЦ



Естественно, что разные привитые сополимеры имеют свои особенности, определяемые природой привитого полимера. Эти особенности проявляются в абсолютных значениях констант скорости выхода ПМЦ, энергиях активаций и периодах индукции этого процесса, максимальном количестве ПМЦ и т. д. (табл. 4). В ПВХ актом (1), определяющим образование полисопряженных систем, является дегидрохлорирование, в ПАН — внутримолекулярная реакция нитрильных групп между собой с образованием циклов (сопряженная связь $-C=N-$) [7]. Интересно, что в соответствии с увеличением трудности образования полисопряженных систем растет и энергия активации E_a (табл. 4), определяемая по начальной

скорости накопления ПМЦ. В ПМВП с самого начала имеются сопряженные структуры в виде пиридиновых колец и, естественно, создание полисопряженной системы, по-видимому, в результате реакции спшивания пиридиновых колец, облегченно ($E_a \approx 5$ ккал/моль). В ПВХ образование полисопряженной системы обусловлено процессом дегидрохлорирования, и энергия активации ($E_a = 7,3$ ккал/моль) выше, чем в ПМВП. В ПАН образование полиеновой системы связано со сложными процессами изменения молекулярной структуры, и энергия активации возрастает до 12 ккал/моль. Природа ПМЦ, образующихся при термоловизе, фотолизе, термо- и фотоокислении различных полимеров до настоящего времени окончательно не выяснена, хотя в этом направлении ведутся широкие исследования [8–11]. Одной из распространенных является теория, согласно которой стабильные ПМЦ в подвергнутых деструкции полимерах образуются в результате перехода триплетного возбужденного состояния полиеновой системы в двойной радикал [9]. Общность свойств таких ПМЦ проявляется в их спектрах ЭПР, которые, как и в исследуемом нами случае, представляют собой узкий синглет, часто насыщающийся при увеличении мощности поля сверхвысокой частоты.

Одной из характерных особенностей таких ПМЦ является обратимый характер взаимодействия с кислородом. В случае нагревания привитых сополимеров целлюлозы с ПАН и ПМВП образование ПМЦ идет и в вакууме, хотя и со значительно меньшей скоростью (рис. 2). При впуске в систему воздуха интенсивность сигнала ЭПР возрастает и постепенно достигает примерно той же величины, что и сигнал ЭПР ПМЦ, образовавшихся в аналогичном образце при нагревании на воздухе при той же температуре и за то же время. При повторном вакуумировании системы величина сигнала ЭПР уменьшается.

Таблица 4

| Образец | $M \cdot 10^{-3}$ | $n_0 \cdot 10^{-6}, \text{ПМЦ/с}$ | | | $n_0 \cdot 10^{-6}, \text{ПМЦ/с}$ | | | $v_0 \cdot 10^{-12}, \text{ПМЦ/с.сек}$ | | | $v_0 \cdot 10^{-12}, \text{ПМЦ/моль.сек}$ | | | $\tau_0 \cdot 10^{-3}, \text{сек}$ | | | $E_a, \text{ккал/моль}$ | | |
|-----------------------|-------------------|-----------------------------------|------|------|-----------------------------------|------|------|--|------|------|---|------|------|------------------------------------|------|------|-------------------------|-------|--|
| | | 160° | 180° | 160° | 190° | 160° | 170° | 180° | 190° | 160° | 170° | 180° | 190° | 160° | 170° | 180° | 190° | | |
| ПМВП-25 | 142 | 4,13 | 5,3 | 15,9 | 20 | 17,8 | 20,8 | 25 | 36,2 | 1870 | 2180 | 2620 | 3800 | 10,8 | 7,2 | 1,44 | 0 | 5,46 | |
| ПВХ-37 | 41 | 10 | 12,5 | 37 | 50 | 9,8 | 13,3 | 13,3 | 19,5 | 605 | 825 | 825 | 1210 | 15,3 | 10,8 | 2,88 | 0 | 7,3 | |
| ПАН-31 | 68 | 15,2 | 23,2 | 66 | 97,8 | 8,9 | 15,5 | 23,8 | 27,4 | 470 | 820 | 1260 | 1450 | 9,9 | 5,75 | 2,88 | 0 | 14,64 | |
| Гомополи- мер ПМВП | 120 | -- | -- | 14 | 18 | 19,2 | -- | 25 | 27,8 | 2020 | -- | 2620 | 2920 | 7,2 | -- | 2,2 | 0 | 5,5 | |
| Гомополи- мер ПВХ | 56 | -- | -- | -- | 36 | 46,5 | 8,4 | -- | 11 | 15,6 | 520 | -- | 680 | 965 | 3,6 | -- | 1,8 | 0 | |
| Гомополи- мер ПАН | 100 | -- | -- | -- | 67 | 106 | 10,0 | -- | 22,2 | 530 | -- | 1480 | 1470 | 5,4 | -- | 3,6 | 0 | 12,8 | |

Проведенный расчет (табл. 5) показывает, что во всех образцах привитых сополимеров целлюлозы и ПАН (независимо от содержания привитого ПАН) при 160° в максимуме на один ПМЦ приходится $(1,9-1,6) \cdot 10^4$ элементарных звеньев ПАН и $(1,25-1,0) \cdot 10^4$ при 190° , а для привитого сополимера целлюлозы с ПМВП $(3,4-2,9) \cdot 10^4$ при 160° и $(2,6-2,4) \cdot 10^4$ при 190° . При УФ-облучении привитых сополимеров целлюлозы с ПАН на один ПМЦ в максимуме приходится меньше элементарных звеньев ПАН и их количество растет с увеличением содержания привитого ПАН в сополимере.

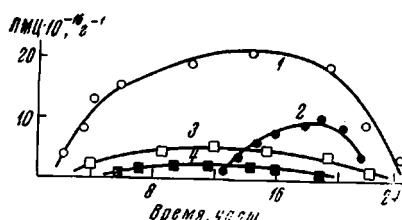


Рис. 2. Кривые накопления ПМЦ:

1 — ПАН-53 при нагревании на воздухе (160°); 2 — то же в вакууме 10^{-1} мм; 3 — ПМВП-25 при нагревании на воздухе (160°); 4 — то же в вакууме 10^{-1} мм

способность полимера в различных процессах, в том числе, на процесс термостарения, являясь ингибиторами термоокислительной деструкции полимеров [11, 13]. Вероятно, механизм защитного действия привитых к целлюлозе ПАН и ПМВП заключается в том, что стабильные ПМЦ, образующиеся в боковых цепях привитых сополимеров, реагируют с нестабильными радикалами, образующимися при фото- и термостарении целлюлозы и вызывающими ее деструкцию.

Ширина сигнала ЭПР привитых сополимеров при нагревании и облучении различна. Это, по-видимому, связано с тем, что при облучении воз-

Согласно теории «локальной активации» [12], несмотря на малое количество ПМЦ, они должны оказывать значительное влияние на реакционную спо-

Таблица 5

Количество элементарных звеньев (v') привитого полимера и количество привитых цепей (v), приходящихся на один ПМЦ при нагревании и облучении

| Образец | 160° | | 190° | | УФ-облучение | |
|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------|--------------------|
| | v | $v' \cdot 10^{-4}$ | v | $v' \cdot 10^{-4}$ | v | $v' \cdot 10^{-4}$ |
| ПАН-31 | 13,6 | 1,6 | 8 | 1,0 | 2,1 | 0,3 |
| ПАН-53 | 3,5 | 1,9 | 2,6 | 1,25 | 0,8 | 0,4 |
| ПАН-105 | 3,8 | 1,8 | 2,1 | 1,0 | 3 | 1,5 |
| ПАН-148 | 10 | 1,8 | 5,8 | 1,1 | 7,9 | 1,5 |
| ПАН (гомополимер) | 10 | 1,8 | 5,8 | 1,1 | -- | -- |
| ПМВП-25 | 24 | 2,9 | 20 | 2,4 | 2,5 | 0,3 |
| ПМВП (гомополимер) | 34 | 3,4 | 26 | 2,6 | -- | -- |

ниают более разнообразные типы ПМЦ, чем при нагревании, или с изменением степени делокализации электронов при фотолитическом разрыве макроцепей [14]. При нагревании (160°) предварительно облученного образца ПАН-53 полуширина сигнала ЭПР уменьшается от 9,6 до 6,24 э. При облучении нагретого образца ΔH не меняется. ПМЦ, образующиеся при нагревании сополимеров целлюлозы с ПАН и ПМВП, наблюдаются при хранении на воздухе в темноте в течение 102 дней, причем форма и ΔH сигнала ЭПР не меняются, а количество ПМЦ падает по закону первого порядка с константой гибели $0,8 \cdot 10^{-3}$ (ПАН-53) и $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/час}$ (ПМВП-25). При хранении облученных образцов ПМЦ сохранялись 12–15 дней, причем константы гибели их больше — $2,5 \cdot 10^{-3}$ (ПАН-53) и $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ 1/час}$ (ПМВП-25).

Авторы выражают благодарность З. А. Роговину за помощь в проведении работы.

Выводы

1. Установлено, что при облучении и нагревании привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилонитрилом и полиметилвинилпиридином образуются стабильные парамагнитные центры, отнесенные к боковым цепям сополимеров.

2. Предложена кинетическая схема свето- и термостарения изученных сополимеров.

Институт химической физики АН СССР
Московский текстильный институт

Поступила в редакцию
24 VII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Химия», 1967.
2. К. Махкамов, А. Д. Вирник, М. А. Пененжик, З. А. Роговин, Текстильная пром-сть, 1964, № 5, 62.
3. К. Махкамов, Диссертация, 1965.
4. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
5. C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., A220, 104, 1953.
6. C. G. Hattehard, C. A. Parker, Proc. Roy. Soc., A235, 518, 1956.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1963.
8. А. А. Берлин, Химия и технология полимеров, 1960, № 7, 139.
9. А. А. Берлин, Химич. пром-сть 1962, № 1, 23; Symposium on Makromolekular Chemistry, Prague, p. 281, 1965.
10. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Докл. АН СССР, 144, 813, 1962; Ж. структ. химии, 3, 405, 415, 1963; 7, 5, 1965.
11. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
12. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1720.
13. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Деструкция и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
14. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Проступа, Высокомолек. соед., A9, 171, 1967.

MECHANISM OF THERMO- AND PHOTODEGRADATION OF CELLULOSE GRAFT-COPOLYMERS

*R. B. Virnik, Yu. A. Ershov, N. K. Frunze, R. M. Livshits,
A. A. Berlin*

Summary

At photo- and thermal ageing of cellulose graft-copolymers with polyacrylonitrile and polymethylvinylpyridine, stable paramagnetic centers (PMC) are risen of the grafted chains. The kinetic scheme describing their appearance is proposed.
