

УДК 678.43:678(54+743):538.222

**РОЛЬ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ НАГРЕВЕ  
И УФ-ОБЛУЧЕНИИ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ  
И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

*P. B. Вирник, Ю. А. Ериков, Н. К. Фрунзе, Р. М. Лившиц,  
А. А. Берлин*

Одним из наиболее перспективных методов модификации целлюлозы является прививка синтетических полимеров. В настоящее время этим методом получены целлюлозные материалы, обладающие высокой термостойкостью, гигиеническостью, антимикробными, кровеостанавливающими свойствами и т. д. [1].

Перед исследователями, работающими в этой области, стоит задача получения модифицированных волокон для изделий широкого потребления. Одним из типов таких волокон является модифицированное прививкой поливинилхлорида (ПВХ) вискозное штапельное волокно [2]. Оно дешевле исходного вискозного волокна, так как винилхлорид является наиболее дешевым мономером. Однако прививка ПВХ к целлюлозе ускоряет процесс свето- и термостарения волокна [3]. В настоящей работе с целью выяснения механизма старения привитого сополимера целлюлозы и ПВХ при УФ-облучении и нагревании использован метод ЭПР.

#### Экспериментальная часть

Вискозные волокна, модифицированные прививкой ПВХ, получали по методике [2]. Содержание привитого ПВХ от веса целлюлозы составляло 37 (ПВХ-37), 60 (ПВХ-60), 104 (ПВХ-104) и 133% (ПВХ-133). Средневесовой молекулярный вес целлюлозы 35 000—40 000, привитого ПВХ — 40 000—72 000. Нагревание проводили в воздушном термостате в интервале температур 160—190° на воздухе и в вакууме. Облучали волокна нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 с кварцевой фокусирующей линзой диаметром 10 см ( $f_{\text{л}} = 16 \text{ см}$ ). Расстояние от центра лампы до линзы 16 см, расстояние от линзы до образца 9 см. Контроль постоянства светового потока осуществляли по амперметру и вольтметру в цепи лампы. Температура образцов при облучении 25—30°. Интегральный световой поток на образце по измерениям с помощью ферриоксалаткалийного актинометра [4, 5] составлял  $2,04 \cdot 10^{17} \text{ квант/сек}$  (в интервале длии волны 2537—4360 Å). Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре ИХФ-2. Количество парамагнитных центров (ПМЦ) определяли путем сравнения с эталоном  $\alpha, \alpha$ -дифенил- $\beta$ -циклогидразил ( $10^{18}$  ПМЦ) и производным N-окси-пиридинина\* ( $1,82 \cdot 10^{16}$  ПМЦ). Относительная ошибка измерения количества ПМЦ 10%. Относительная ошибка в определении энергии активации, рассчитанной из кинетических данных накопления ПМЦ, составляет 6%, для предэкспоненциального множителя 5%.

#### Результаты и их обсуждение

Проведенные предварительно опыты показали, что при нагревании и облучении модифицированные прививкой ПВХ вискозные волокна постепенно темнеют. Одновременно наблюдается накопление ПМЦ, стабильных при комнатной температуре. Спектры ЭПР при нагревании и облучении

\* Это вещество было любезно предоставлено Э. Г. Розанцевым.

образцов ПВХ-37, ПВХ-60, ПВХ-104, ПВХ-133 имеют вид синглета без сверхтонкой структуры. Полужирина линии для всех образцов, подвергнутых нагреванию,  $\Delta H = 6,24 \text{ э}$  ( $g$ -фактор = 2,0024), а для подвергнутых облучению  $\Delta H = 9,6 \text{ э}$  ( $g$ -фактор = 2,0027). При снятии спектра ЭПР гомополимера ПВХ в ходе облучения и нагревания в тех же условиях получен аналогичный сигнал с такими же  $\Delta H$  и  $g$ , как у модифицированного прививкой ПВХ вискозного волокна. Появление подобного сигнала при нагревании ПВХ отмечалось ранее [6—8]. При хранении на воздухе при комнатной температуре в темноте всех изученных образцов, подвергнутых термостарению, ПМЦ наблюдали в течение 102 дней, а подвергну-

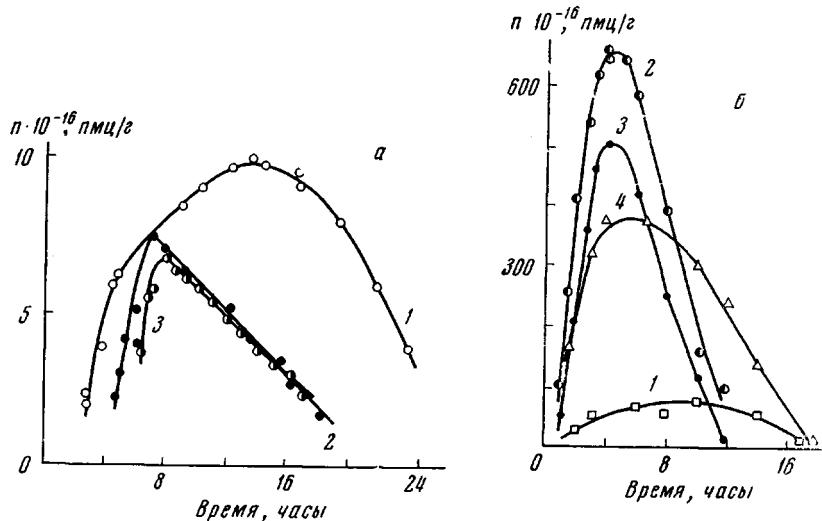


Рис. 1. Кинетика накопления ПМЦ при нагревании ПВХ-37 при  $160^\circ$  (а) и при облучении модифицированных вискозных волокон (б)  
а: 1 — на воздухе; 2 — в вакууме; 3 — теоретическая кривая; б: 1 — ПВХ-37; 2 — ПВХ-60;  
3 — ПВХ-104; 4 — ПВХ-133

тых светостарению — 10—12 дней, причем форма и  $\Delta H$  сигнала ЭПР сохраняются неизменными, а количество ПМЦ постепенно падает по закону первого порядка. Немодифицированное вискозное волокно, нагретое или облученное в тех же условиях, сигнала ЭПР не дает, хотя при температуре жидкого азота некоторое количество радикалов ( $10^{17} \text{ г}^{-1}$ ) накапливается при продолжительном облучении.

На основе предварительных опытов было выдвинуто предположение, что деструктивные процессы, связанные с образованием стабильных ПМЦ, в исследованных модифицированных волокнах инициируются и развиваются в основном на привитом ПВХ. Для проверки этого предположения была исследована кинетика образования ПМЦ в зависимости от количества привитого ПВХ при разных температурах нагревания и различных интенсивностях света.

Полученные результаты показывают, что и при облучении, и при нагреве во всех исследованных образцах количество ПМЦ сначала возрастает, достигая максимума, а затем уменьшается. В качестве примера дана кривая накопления ПМЦ для сополимера ПВХ-37 при нагревании на воздухе ( $160^\circ$ ) (рис. 1, а). Индукционный период составляет  $\approx 3,5$  часа, максимальное количество ПМЦ достигается за время около 14 час., затем количество ПМЦ падает. Аналогичный характер имеет зависимость количества ПМЦ от времени нагревания для гомополимера ПВХ. При  $160—180^\circ$  накопление ПМЦ идет с периодом индукции  $t_0$ . При повышении температуры нагревания до  $190^\circ$  индукционный период уменьшается до нуля, время достижения максимума также уменьшается, а максимальное коли-

Таблица 1

Влияние нагревания и облучения на время достижения максимума ( $t_m$ ) и максимальный выход ПМЦ в сополимерах целлюлозы и ПВХ

| Образец           | Температура, °C               |                                       |                      |                       |                               |                                       |                      |                       | $I = 20,4 \cdot 10^{16}$ квант/сек |                      |                       |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------|----------------------|-----------------------|
|                   | 160                           |                                       |                      |                       | 190                           |                                       |                      |                       | $t_m \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек.      | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n_0' \cdot 10^{-16}$ |
|                   | $t_m \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек. | $(t_m - t_0) \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек. | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n_0' \cdot 10^{-16}$ | $t_m \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек. | $(t_m - t_0) \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек. | $n_0 \cdot 10^{-16}$ | $n_0' \cdot 10^{-16}$ |                                    |                      |                       |
| ПВХ-37            | 48,0                          | 32,7                                  | 10,0                 | 37,0                  | 39,6                          | 39,6                                  | 12,5                 | 50                    | 36,0                               | 75                   | 280                   |
| ПВХ-60            | 52,0                          | 37,2                                  | 14,7                 | 39,2                  | 39,6                          | 39,6                                  | 17,0                 | 46                    | 14,4                               | 655                  | 1800                  |
| ПВХ-104           | 50,5                          | 36,8                                  | 18,0                 | 36,0                  | 39,6                          | 39,6                                  | 23,6                 | 47                    | 14,4                               | 500                  | 1000                  |
| ПВХ-133           | 48,5                          | 35,5                                  | 19,7                 | 34,8                  | 36,0                          | 36,0                                  | 27,0                 | 48                    | 14,4                               | 372                  | 700                   |
| ПВХ (гомополимер) | 36,0                          | 32,4                                  | —                    | 36                    | 36,0                          | 36,0                                  | —                    | 46,5                  | —                                  | —                    | —                     |

Примечание.  $n_0$  — максимальный выход ПМЦ в расчете на 1 г сополимера;  $n_0'$  — максимальный выход ПМЦ в расчете на 1 г привитого ПВХ.

Таблица 2

Зависимость периода индукции ( $t_0$ ) и начальной скорости ( $v_0$  и  $v_0'$ ) образования ПМЦ от температуры и количества привитого ПВХ

| Исследуемый образец | Молекулярный вес | Температура, °C              |                                     |                                      |                              |                                     |                                      |                              |                                     |                                      |                              |                                     |                                      | Энергия активации, $E_a$ кал/моль | Предэкспоненциальный множитель $K_0 \cdot 10^{-16}$ , ПМЦ/с·сек |  |  |
|---------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
|                     |                  | 160                          |                                     |                                      | 170                          |                                     |                                      | 180                          |                                     |                                      | 190                          |                                     |                                      |                                   |   |  |  |
|                     |                  | $t_0 \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек | $v_0 \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $t_0 \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек | $v_0 \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $t_0 \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек | $v_0 \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $t_0 \cdot 10^{-3}$ ,<br>сек | $v_0 \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек | $v_0' \cdot 10^{-12}$ ,<br>ПМЦ/с·сек |                                   |   |  |  |
| ПВХ-37              | 41 000           | 15,3                         | 2,6                                 | 9,8                                  | 10,8                         | 3,6                                 | 13,3                                 | 2,88                         | 3,6                                 | 13,3                                 | 0                            | 5,3                                 | 19,5                                 | 7300                              | 1,44  |  |  |
| ПВХ-60              | 72 000           | 14,8                         | 2,5                                 | 6,8                                  | 10,8                         | 2,9                                 | 7,8                                  | 2,16                         | 3,3                                 | 8,9                                  | 0                            | 4,7                                 | 12,6                                 | 7300                              | 1,16  |  |  |
| ПВХ-104             | 59 000           | 13,7                         | 3,3                                 | 6,5                                  | 5,4                          | 4,7                                 | 9,2                                  | 2,16                         | 5,0                                 | 9,8                                  | 0                            | 5,6                                 | 11,0                                 | 7300                              | 1,89  |  |  |
| ПВХ-133             | 70 000           | 13,0                         | 2,2                                 | 3,9                                  | 6,1                          | 2,2                                 | 3,9                                  | 1,44                         | 2,8                                 | 4,8                                  | 0                            | 3,5                                 | 6,1                                  | 7300                              | 0,90  |  |  |
| ПВХ (гомополимер)   | 56 000           | 3,60                         | 8,4                                 | 8,4                                  | —                            | —                                   | 1,8                                  | 11                           | 11                                  | 0                                    | 15,6                         | 15,6                                | 7300                                 | 1,86                              |   |  |  |

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

чество ПМЦ возрастает. При этом ширина и форма сигнала ЭПР не изменяются. Идентичность процессов, протекающих в привитых сополимерах с разным количеством ПВХ и гомополимере ПВХ, отчетливо проявляется, если сравнивать количество ПМЦ для разных образцов в расчете на 1 г привитого ПВХ. Все экспериментальные точки ложатся вблизи усредненной куполообразной кривой.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что для всех образцов модифицированных вискозных волокон максимальное количество ПМЦ, образующихся при нагревании, в пересчете на 1 г привитого ПВХ близко

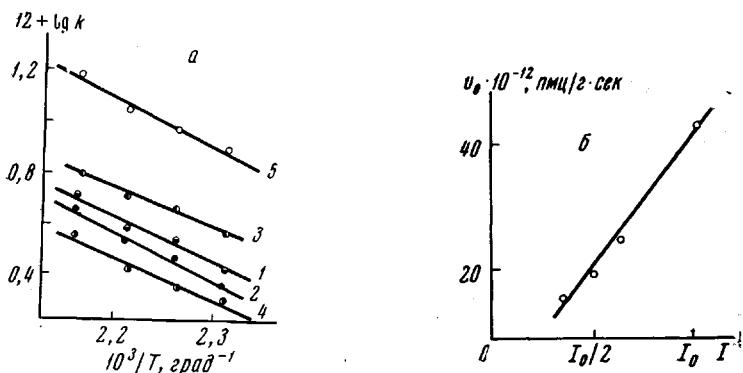


Рис. 2. Зависимость начальной скорости выхода ПМЦ от температуры для модифицированных волокон (а) и от интенсивности света ( $I_0 = 3,08 \cdot 10^{17}$  квант/сек) для ПВХ-37 (б)

а: 1 — ПВХ-37; 2 — ПВХ-60; 3 — ПВХ-104; 4 — ПВХ-133 и 5 — гомополимер ПВХ

к максимальному количеству ПМЦ, образующихся при нагревании в аналогичных условиях гомополимера ПВХ. Однако при УФ-облучении наблюдается сильная зависимость максимального выхода ПМЦ от количества привитого ПВХ (рис. 1, б). Различное влияние количества привитого ПВХ на выход ПМЦ при нагревании и облучении связано, по-видимому, с сильной зависимостью количества поглощенного света от толщины слоя ПВХ, в то время как температурное воздействие слабо зависит от этого фактора.

Для более подробного выяснения механизма образования стабильных ПМЦ были определены периоды индукции ( $t_0$ ) и начальные скорости выхода ( $v_0$ ) ПМЦ при нагревании привитых сополимеров и гомополимера ПВХ при 160—190° (табл. 2). Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что при каждой температуре начальная стационарная скорость накопления ПМЦ, рассчитанная на 1 г привитого ПВХ ( $v_0'$ ), как правило, монотонно падает с увеличением количества привитого ПВХ, а в гомополимере ПВХ  $v_0$  близка к скорости  $v_0'$  в ПВХ-37. Период индукции  $t_0$  тоже, по-видимому, падает с увеличением количества привитого ПВХ и температуры. Однако зависимость  $t_0$  от количества привитого ПВХ проявляется недостаточно четко, что связано, очевидно, с большой погрешностью определения  $t_0$  ( $\Delta t_0 / t_0 = 13\%$ ). Энергии активации, рассчитанные по зависимости  $\lg v_0$  от  $1/T$  (рис. 2, а) совпадают для всех образцов в пределах погрешности и равны  $\approx 7300$  кал/моль. Найдены также начальные скорости выхода ПМЦ для ПВХ-37 при различной интенсивности света. Зависимость  $v_0$  от интенсивности света имеет линейный характер (рис. 2, б).

Природа ПМЦ, образующихся при термолизе, фотолизе, термо- и фотокислении различных полимеров до последнего времени окончательно не выяснена [9, 10], хотя в этом направлении проводятся интенсивные исследования в Советском Союзе [11—14] и за рубежом. Общность свойств таких ПМЦ проявляется в их спектрах ЭПР, которые, как и в исследуе-

Таблица 3

Количество цепей ( $v$ ) и элементарных звеньев ( $v'$ ) привитого ПВХ, приходящихся на 1 ПМЦ при нагревании и УФ-облучении

| Образец           | 160° |                    | 190° |                    | УФ-облучение |                    |
|-------------------|------|--------------------|------|--------------------|--------------|--------------------|
|                   | $v$  | $v' \cdot 10^{-4}$ | $v$  | $v' \cdot 10^{-4}$ | $v$          | $v' \cdot 10^{-4}$ |
| ПВХ-37            | 37   | 2,5                | 31   | 2,1                | 4,5          | 0,30               |
| ПВХ-60            | 21   | 2,5                | 19   | 2,2                | 0,48         | 0,06               |
| ПВХ-104           | 26   | 2,6                | 21   | 2,1                | 1,0          | 0,09               |
| ПВХ-133           | 25   | 2,8                | 19   | 2,06               | 1,32         | 0,14               |
| ПВХ (гомополимер) | 30   | 2,7                | 23   | 2,1                | —            | —                  |

мом здесь случае представляют собой узкий синглет, сравнительно часто насыщающийся при увеличении мощности сверхвысокой частоты.

Одной из характерных особенностей таких ПМЦ является обратимый характер взаимодействия с кислородом. В случае нагревания привитого сополимера целлюлозы и ПВХ образование ПМЦ идет и в вакууме, хотя и со значительно меньшей скоростью (рис. 1, а, кривая 2).

При впуске в систему воздуха интенсивность сигнала ЭПР возрастает (при неизменной форме и ширине) и постепенно достигает примерно той же величины, что и сигнал ЭПР ПМЦ, образовавшихся в аналогичном образце на воздухе при той же температуре и за то же время.

Наличие максимума на кривых накопления ПМЦ наводит на мысль, что в сополимерах помимо стабильных ПМЦ образуются нестабильные подвижные радикалы, рекомбинирующие со стабильными и между собой. Справедливость такого предположения подтверждают опыты по взаимодействию при 70° перекиси бензоила с ПМЦ, предварительно накопленными при облучении. В присутствии перекиси бензоила скорость гибели ПМЦ возрастает примерно в три раза. Рекомбинация ПМЦ между собой вряд ли возможна из-за малой подвижности ПМЦ и малой их концентрации.

Проведенный расчет показывает, что во всех образцах при 160° на  $(2,5-2,8) \cdot 10^4$  элементарных звеньев и при 190° на  $(2,0-2,2) \cdot 10^4$  элементарных звеньев привитого ПВХ в максимуме приходится 1 ПМЦ (табл. 3). Это совпадает с количеством элементарных звеньев, приходящихся на 1 ПМЦ при нагреве в тех же условиях гомополимера ПВХ. При облучении на 1 ПМЦ приходится гораздо меньше элементарных звеньев привитого ПВХ при всех количествах привитого ПВХ (от  $0,06 \cdot 10^4$  до  $0,3 \cdot 10^4$ ). Это связано, по-видимому, с большей скоростью инициирования при облучении.

Одной из наиболее распространенных является теория [9, 10], согласно которой в подвергнутых деструкции полимерах накопление ПМЦ происходит в результате перехода триплетного состояния полиеновой системы в двойной радикал.

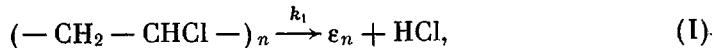
Согласно теории «локальной активации» [13, 15, 16], хотя количество ПМЦ мало, они оказывают значительное влияние на реакционную способность полимера в различных процессах, в том числе в процессе термостарения.

Ширина сигнала ЭПР различна при нагревании и облучении. Это, по-видимому, связано с тем, что при облучении возникают более разнообразные типы ПМЦ, чем при нагревании или с изменением степени делокализации при фотолитическом разрыве макропцепей [6].

При нагревании (160°) образца ПВХ-37, предварительно облученного, полуширина сигнала ЭПР уменьшается от 9,6 до 6,24 э. При облучении нагретого образца  $\Delta H$  не меняется.

Приблизительная кинетическая схема образования радикалов в исследуемом случае может быть записана следующим образом.

В результате дегидрохлорирования образуются сопряженные двойные связи.



где  $\varepsilon_n$  — условно обозначает систему сопряженных двойных связей.

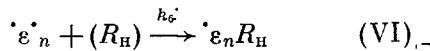
Вследствие термического или фотовозбуждения образуются двойные радикалы (ПМЦ)



сигнал которых и обнаруживают в спектрах ЭПР. Помимо стабильных радикалов  $\cdot \varepsilon_n \cdot$  в полимерной системе под действием тепла и света с некоторой скоростью  $\omega_0$  инициируются нестабильные подвижные радикалы



которые взаимодействуют с  $\cdot \varepsilon_n \cdot$



и между собой

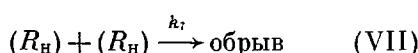


Рис. 3. Зависимость количества хлора в ПВХ-37 от времени нагревания ( $160^\circ$ )

В приведенной кинетической схеме учтены лишь основные акты, которые предопределяют кинетику брутто-процесса.

При составлении системы кинетических уравнений, описывающих схему, следует учесть, что образование полисопряженных систем в исследуемом случае происходит в результате дегидрохлорирования. Проведенные эксперименты показали, что дегидрохлорирование, определяемое по количеству связанного хлора (количество хлора в образцах определяли по методике [17]), идет по реакции первого порядка по отношению к концентрации связанного хлора (рис. 3), что соответствует литературным данным [18]. Таким образом, элементарный акт определяет брутто-процесс, и дегидрохлорирование можно записать в виде

$$\frac{d(\varepsilon_n)}{dt} = k_1(\text{Cl})_0 e^{-k_0 t} + k_3(\varepsilon_n^*) - k_2(\varepsilon_n), \quad (1)$$

где  $(\text{Cl})_0$  — концентрация связанного хлора в начальный момент (здесь и далее круглые скобки обозначают концентрации, выраженные через число частиц на 1 г полимера),  $k_0$  — константа скорости дегидрохлорирования.

Изменение концентрации других продуктов описывается уравнениями

$$\frac{d(\varepsilon_n^*)}{dt} = k_2(\varepsilon_n) - k_3(\varepsilon_n^*) - k_4(\varepsilon_n^*) \quad (2)$$

(При фотовозбуждении  $k_2 = \gamma_2 \epsilon_2 I$ , где  $\gamma_2$  — квантовый выход,  $\epsilon_2$  — коэффициент экстинкции;  $I$  — интенсивность света)

$$\frac{d(R_c)}{dt} = k_4(\varepsilon_n^*) - k_6(R_c)(R_H), \quad (3)$$

$$\frac{d(R_H)}{dt} = \omega_0 - k_6(R_c)(R_H) - k_7(R_H)^2 \quad (4)$$

Найти точное решение полученной системы кинетических уравнений в квадратурах не представляется возможным. Однако, предполагая выполнение условия стационарности для концентрации возбужденных полиеноевых структур ( $\varepsilon_n^*$ ), можно свести уравнения (1) — (3) к одному:

$$\frac{d(R_c)}{dt} = \frac{q_0 p}{p + k_0} [1 - e^{-(p+k_0)t}] e^{-pt} - k_6(R_c)(R_h), \quad (5)$$

где

$$q_0 = k_1(\text{Cl})_0; \quad p = \frac{k_2 k_4}{(k_3 + k_4)}$$

Считая концентрацию нестабильных радикалов стационарной и пренебрегая в уравнении (4) последним слагаемым, можно получить приближенное решение для ( $R_c$ )

$$(R_c) = \frac{q_0 p}{k_0 + 2p} - \frac{q_0 p}{k_0 + p} \left[ \frac{1}{p} - \frac{1}{k_0 + 2p} e^{-(k_0 + p)t} \right] e^{-pt} - \omega_0 t, \quad (6)$$

которое с хорошей точностью описывает кинетику накопления стабильных ПМЦ при средних глубинах превращения ПВХ. Теоретическая кривая  $\beta$ , изображенная на рис. 1, а, хорошо согласуется с экспериментальными точками. Значения констант, соответствующих этой кривой  $k_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_1 = 0,36 \cdot 10^{-4}$ ;  $k_2 = 0,72 \cdot 10^{-3}$ ;  $k_3 = k_4 = 10^{-5}$ ;  $k_6 = k_7 = 10^{-15}$  сек $^{-1}$ ;  $\omega_0 = 0,14 \cdot 10^{13}$  сек $^{-1}$  г $^{-1}$ ;  $q_0 = 2,2 \cdot 10^{17}$  г $^{-1}$  сек $^{-1}$  находятся в соответствии с экспериментальными и литературными данными [18—20].

На основе уравнений (5) и (6) можно получить приближенные значения времени достижения максимума ( $t_m$ ) и максимальной величины концентрации стабильных радикалов ( $(R_c)_m$ , выраженные через константы реакций I — VII. Анализ этих выражений показывает, что  $t_m$  и  $(R_c)_m$  сложным образом зависят от указанных констант, причем определяющим является соотношение между скоростью инициирования возбужденных состояний  $\varepsilon_n^*$  (пропорциональна  $k_2$ ) и образования нестабильных радикалов  $\omega_0$ . Это вытекает непосредственно из уравнения (3), так как при больших значениях  $\varepsilon_n^*$  (большие скорости возбуждения или дегидрохлорирования) накопление стабильных ПМЦ происходит быстрее, чем их гибель.

Из уравнения (5) следует также, что энергии активации, определенные по вышеописанной методике, представляют эффективный температурный параметр.

Зависимость начальной скорости накопления ПМЦ от количества привитого ПВХ ( $v_0'$ ) можно объяснить, по-видимому, следующим образом.

Как показано в работе [21], в начальной стадии синтеза прививка ПВХ происходит в неупорядоченных областях целлюлозного волокна. Затем прививка захватывает практически весь объем волокна и образуются более плотные фибрillлярные образования. В соответствии с вышеуказанным, при малых привесах можно предположить, что растворимость кислорода более высокая, а следовательно, дегидрохлорирование проходит быстрее за счет повышенной концентрации  $O_2$ . Структура гомополимера ПВХ имеет рыхлый глобулярный характер, и более быстрое дегидрохлорирование также может быть объяснено более высокой скоростью инициирования за счет повышенной концентрации растворенного кислорода. Другим объяснением различия скоростей накопления ПМЦ может служить увеличение интенсивности сигнала при взаимодействии ПМЦ с кислородом. Так как в том и в другом случаях увеличение скорости связано с концентрацией растворенного в полимере кислорода, то на основе приведенных опытов нельзя установить, какое из рассмотренных явлений преобладает. Однако сильное изменение скорости образования ПМЦ при облучении (рис. 1, б) с увеличением привеса дает возможность предположить, что основную роль играет изменение скорости инициирования.

В работах [15, 16] показано, что полимеры с системой сопряженных связей являются ингибиторами термоокислительной деструкции. Однако при нагревании и облучении исследуемых соединений происходит процесс деструкции, который обусловлен, по-видимому, гидролизом глюкозидных связей в целлюлозе под действием хлористого водорода, выделяющегося в процессе дегидрохлорирования, а также гибелью ПМЦ под действием подвижных нестабильных радикалов. Эти процессы, очевидно, преобладают над стабилизирующим действием сопряженных систем, в результате чего происходит быстрое разрушение волокна.

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

### Выводы

1. Установлено, что при свето- и термостарении привитых сополимеров целлюлозы и поливинилхлорида (ПВХ) стабильные парамагнитные центры (ПМЦ) образуются на привитом ПВХ.

2. Предложена кинетическая схема, описывающая процесс образования ПМЦ при нагревании и УФ-облучении привитых сополимеров целлюлозы и ПВХ.

Московский текстильный институт  
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1969

### ЛИТЕРАТУРА

- З. А. Роговин, Химические превращения и модификация целлюлозы, изд-во «Наука», 1967, стр. 138.
- З. А. Роговин, Р. М. Лившиц, М. О. Лишевская, А. Г. Кронман, В. И. Федосеев, Химич. волокна, 1969, № 5, 30.
- Р. Б. Вирник, Ю. А. Ершов, Р. М. Лившиц, Изв. ВУЗов, Техн. текст. пром-сти, 1969, № 6, 90.
- C. A. Park er, Proc. Roy. Soc., A220, 104, 1953.
- C. G. H atchard, C. A. Park er, Proc. Roy. Soc., A235, 518, 1956.
- В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высоко-молек. соед., A9, 471, 1967.
- G. Oster, C. K. Oster, M. Kryszewski, Nature, 191, 164, 1961.
- Quchi Isuke, J. Polymer Sci., A3, 7, 2685, 1965.
- Л. И. Богуславский, А. В. Ваников, Органические полупроводники и биополимеры, изд-во «Наука», 1968, стр. 35.
- Органические полупроводники, изд-во «Наука», 1968, стр. 470.
- А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
- А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1964, 1184.
- А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1720.
- А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964.
- А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
- А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.
- Н. Р. Николаева, Н. И. Басаргин, М. Ф. Цыганкова, Ж. аналит. химии, 16, 348, 1961.
- G. Talamini, G. Rezzin, Makromolek. Chem., 39, 26, 1960.
- А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, изд-во «Наука», 1967.
- Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
- Р. М. Лившиц, Т. С. Садыков, З. А. Роговин, Cellulose Chem. Technol., 1, 3, 1967.

### ROLE OF PARAMAGNETIC CENTERS AT HEATING AND UV-IRRADIATION OF GRAFT-COPOLYMERS OF CELLULOSE END POLYVINYLCHLORIDE

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

In course of light- and thermo aging of cellulose graft-copolymers with polyvinylchloride stable paramagnetic centers (PMC) are formed on the grafted PVC. Kinetic scheme depicting rising of PMC at heating or UV-irradiation of the graft-copolymers has been proposed.