

УДК 541.64:542.952.677.4

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОФАЗНОЙ ПРИВИТОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ
НА ИСКУССТВЕННЫХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ВОЛОКНАХ**

Н. М. Болльбит, С. Я. Френкель

Ранее [1] мы сообщали результаты изучения жидкотфазной радиационной прививки (пост-полимеризации) стирола на синтетических волокнах статистическим методом, основанным на анализе молекулярно-весовых распределений (МВР) привитых ветвей. В данной работе приводятся результаты исследования прививки винильных мономеров на других волокнах.

Экспериментальная часть

В качестве исходной матрицы для прививки брали волокна из диацетатцеллюлозы (ДАЦ) (диаметр монофилямента 30 мк) и натурального шелка.

Синтез привитых образцов и удаление гомополимеров из них идентичны описанному в [1] за исключением того, что в случае прививки стирола и метилметакрилата (ММА) к ацетатному волокну метanol не применяли. Привитые цепи полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) из графт-сополимеров на основе ДАЦ выделяли посредством ацетолиза исходной ДАЦ [2], а ПС — из модифицированного натурального шелка — с помощью гидролиза шелка в конц. HCl при 110° в течение 24 час. Как ранее было показано [1, 2], деструкции привитых ветвей в обоих случаях не происходит.

Кривые МВР выделенных таким образом ПС и ПММА определяли по диаграммам скорости седиментации растворов ПС в метилэтилкетоне и ПММА в ацетоне при 20°, полученных на аналитической ультрацентрифуге «Spinco». Обработку седиментационных диаграмм проводили по стандартной методике [3]. Следует обратить внимание на тот факт, что вычисленные при этом значения коэффициентов концентрационной зависимости k_s «теоретических» фракций изученных образцов находятся в тех же пределах, что и значения k_s , определенные для реальных фракций ПС и ПММА [4, 5]. Последнее свидетельствует о том, что гидродинамическое поведение образцов, выделенных из привитых сополимеров с помощью разрушения исходной матрицы, не отличается от аналогичного поведения «чистых» ПС и ПММА, т. е. не содержащих фрагментов основной цепи графт-сополимера. Впрочем, не было обнаружено их вклада и в спектр поглощения в ИК-области. По кривым МВР рассчитывали q -средние молекулярные веса M_n и M_w . M_w измеряли также на фотогониодиффузиометре «Sofica» методом светорассеяния от растворов ПС в бензоле и ПММА в ацетоне. Согласие между M_w , рассчитанными по экспериментальным кривым МВР и непосредственно измеренными рассеянием света, было вполне удовлетворительным. На графиках и везде в дальнейшем $\Psi = \frac{P - P_0}{P_0} \cdot 100\%$, где P_0 и P — вес исходного и отмытого от гомополимера модифицированного волокна соответственно.

Результаты и их обсуждение

Данные по кинетике гибели «захваченных» радикалов после контакта облученного волокна с мономерной смесью, кинетические закономерности (рис. 1), а также характер изменения q -средних молекулярных весов и параметра полидисперсности с конверсией (рис. 2, 3) аналогичны приведенным в [1], так что предлагаемая в [1] трактовка изучаемого

процесса получает дополнительное подтверждение. Остановимся подробнее на некоторых результатах. На рис. 4, а приведены дифференциальные кривые МВР привитых цепей (кривая 1) и гомополимера (кривая 2), выделенных из привитого образца ДАЦ + ПС ($\Psi = 188\%$). Видно, что средние M существенно ниже, а M_w/M_n — выше у цепей гомополимера, чем у привитых ветвей. Этот факт еще раз говорит о важности тщательного выделения гомополимера из модифицированного волокна, а также о значительном влиянии химической связи растущей цепи на конформацию ее на подложке и, следовательно, на скорость обрыва макрорадикалов.

Обратимся теперь к интерпретации скачка на кривых $M_q - \Psi$. Предположение о «каскадном» бимолекулярном обрыве большинства растущих цепей на определенной стадии реакции [1] логично было проверить, использовав мономер, при обрыве макрорадикалов которого доминирует диспропорционирование. Мы выбрали ММА, для которого при $20^\circ k_0''/k_0' = 2,1$, где k_0' и k_0'' — константы скоростей обрыва радикалов ПММА за счет рекомбинации и диспропорционирования соответственно [6].

На рис. 4, б приведены дифференциальные кривые МВР двух образцов ПММА, привитых на ДАЦ, причем кривая 3 соответствует образцу с $\Psi = 304\%$, а кривая 5 — образцу с $\Psi = 340\%$, т. е. после резкого падения скорости прививки (рис. 1, кривая 2). Вторая кривая состоит из двух хорошо разрешенных пиков. Первый пик как в смысле средних M , так и статистической ширины функции распределения, полностью

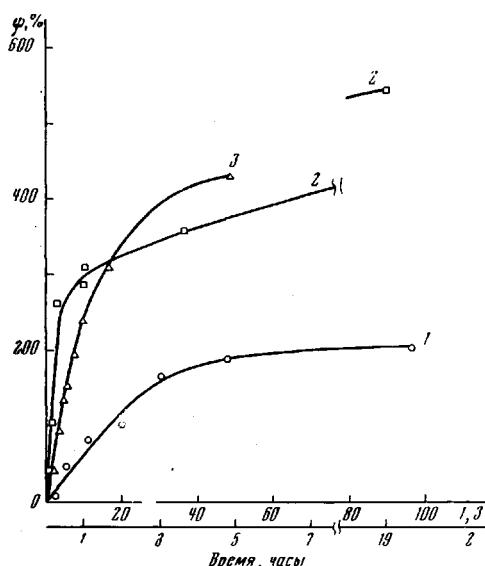
Рис. 1. Кинетические кривые зависимости привеса от времени для реакций прививки стирола (1, 3) и MMA (2) на ацетатное волокно (1, 2); натуральный шелк (3) в присутствии метанола

идентичен кривой 3. Второй же пик, состоящий из двух хорошо разрешенных пиков. Первый пик как в смысле средних M , так и статистической ширины функции распределения, полностью

составляющий 15% площади суммарной кривой, имеет молекулярный вес в максимуме M_{\max} в 1,9 раза больше, чем M_{\max} первого пика. (Следует подчеркнуть, что кривые МВР цепей ПС, привитых к ДАЦ, до и после скачка M всегда были унибимодальны, как и в [1]. Каскадная рекомбинация не может изменить модальность МВР, а лишь приводит к его сужению.) Такой характер МВР привитых цепей ПММА подтверждает факт внезапного бимолекулярного обрыва растущих цепей. Первый пик, согласно этой концепции, обусловлен диспропорционированием большей части макрорадикалов ПММА, так что параметры функции МВР «мертвых» цепей аналогичны соответствующим параметрам кривых МВР «живых» цепей в зоне плато. Второй пик, более узкий, появляется в результате рекомбинации сравнительно малой части макрорадикалов между собой. Бимодальный вид МВР сохраняется и у образца с $\Psi = 540\%$.

К сожалению, изучить характер изменения с конверсией МВР ПММА, привитого на другие волокна (капрон, натуральный шелк), не представляется возможным, так как режим разрушения этих волокон приводит одновременно к значительной деструкции ПММА.

В настоящем сообщении мы не касаемся вопроса о причине возникновения в реакционной системе ситуации, при которой становится воз-



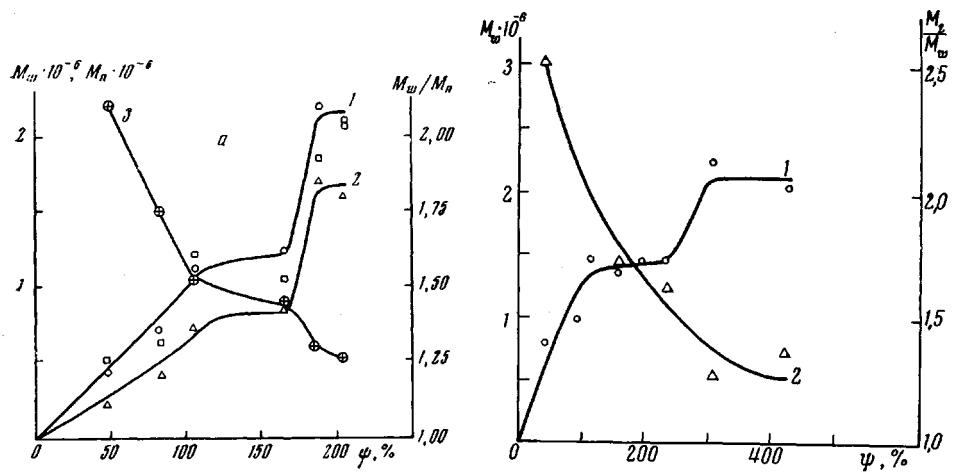


Рис. 3

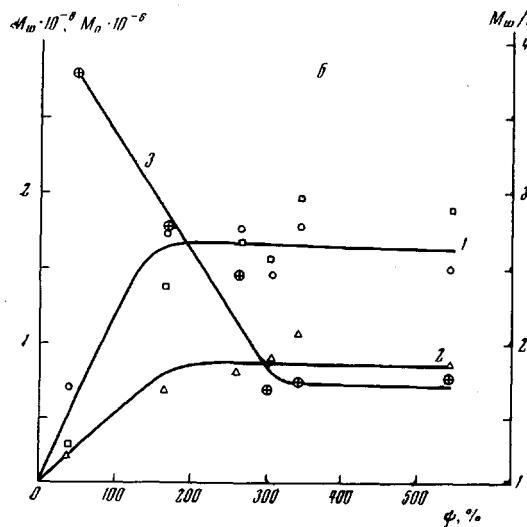


Рис. 2.

Рис. 2. Кривые зависимости M_w (1), M_n (2) и M_w/M_n (3) от Ψ при прививке на ацетатное волокно стирола (а) и ММА (б) (в последнем случае приводятся данные для 1 пика). Квадратами обозначены значения M_w тех же образцов, измеренные методом светорассеяния

Рис. 3. Кривые зависимости M_w (1) и M_z/M_w (2) от Ψ привитых цепей при прививке стирола на натуральный шелк (M_z/M_w рассчитаны из данных по светорассеянию методом Люше, Вейля и Бенуа [3])

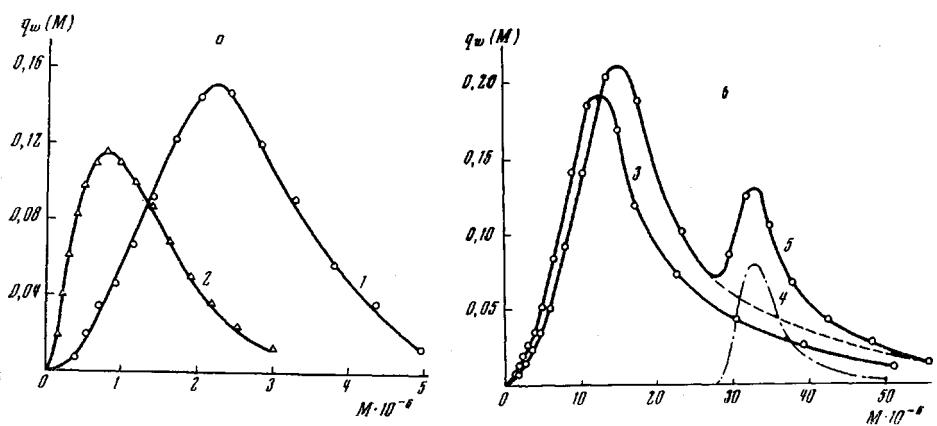


Рис. 4. Дифференциальные кривые МВР привитых цепей (1) и гомополимера (2), выделенных из образца ДАЦ + ПС ($\Psi = 188\%$) (а), и привитых цепей ПММА, выделенных из модифицированной ДАЦ при $\Psi = 304$ (3) и 340% (4, 5) (б)

можным столь резкое изменение скоростей обрыва растущих привитых цепей, поскольку не располагаем данными, которые заставили бы нас отказаться от гипотетических механизмов, рассмотренных в [1].

Выводы

1. На основании статистического анализа кривых МВР привитых цепей установлено несколько стадий процесса привитой пост-полимеризации винильных мономеров (стирол, метилметакрилат) на волокнах (ацетатцеллюзы, натуральный шелк), являющихся общими для изученных в данной работе привитых систем и характеризующихся определенными соотношениями между скоростями элементарных реакций роста и обрыва цепей.

2. Показано, что при определенных значениях степени прививки происходит «каскадный» бимолекулярный обрыв большинства растущих цепей, приводящий к скачкообразному увеличению молекулярного веса в случае стирола и появлению второго пика на кривой МВР в случае MMA.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
15 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Бол'бит, С. Я. Френкель, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., А12, 2155, 1970.
2. А. А. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
4. S. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belges, 66, 303, 1957.
5. G. Schulz, G. Meyerhoff, Z. Electrochem., 56, 545, 1952.
6. J. C. Bevington, H. W. Melville, R. P. Taylor, J. Polymer Sci., 12, 449, 1954.

STUDY OF THE MECHANISM OF HETEROPHASE GRAFT POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS ON ARTIFICIAL AND BIOLOGICAL FIBERS

N. M. Bol'bit, S. Ya. Frenkel'

Summary

The graft post-polymerization of styrene and methyl methacrylate (MMA) on cellulose acetate and natural silk fibers has been studied by analysis of the molecular weight distribution (MWD) of grafted chains. Several reaction steps have been established. At certain grafting degree values most of growing chains undergo a «cascade» biomolecular termination, leading to a jumpwise increase of molecular weight in the case of styrene and to a change of the mode of MWD for MMA.
