

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.421

**СИНТЕЗ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСАНТОГЕНАТОВ
ОЛИГОМЕРОВ ЭТИЛЕНОКСИДА**

Вудка Т., Габриелян Г. А., Роговин З. А.

В последние годы методы модификации синтетических полимеров путем синтеза блок-сополимеров приобретают все большее значение в производстве пластмасс, каучуков и химических волокон. Путем синтеза блок-сополимеров можно в значительной мере улучшить эластические свойства волокон, повысить их устойчивость к многократным деформациям, уменьшить электризуемость и т. д. [1].

Несмотря на то, что в литературе описано много способов синтеза блок-сополимеров винильных мономеров по свободно-радикальному механизму [2], до настоящего времени ни один из этих способов не нашел практического применения для синтеза волокнообразующих блок-сополимеров ПАН. Это обусловлено сложностью получения исходных полимеров, содержащих в макромолекулах функциональные группы, способные образовывать макрорадикал, инициирующий реакцию блок-сополимеризации.

В литературе опубликовано несколько методов синтеза блок-сополимеров ПАН. Эти методы основаны на иницировании реакции полимеризации акрилонитрила путем термического разложения (160–180°) концевых гидроперекисных групп макромолекул полистирола [3] или использованием окислительно-восстановительных систем, в которых восстановителем является олигомер аминотриазола с концевыми гидразидными группами [4], олигомеры этилен- и пропиленоксида [5], а окислителем являются соответственно соли Fe^{3+} и Ce^{4+} .

Значительный интерес для синтеза блок-сополимеров ПАН могут представить окислительно-восстановительные системы, в которых роль восстановителя играет полимер, содержащий на конце макромолекул ксантогенатные группы, а окислителем являются H_2O_2 , $KBrO_3$ или соли металлов переменной валентности (Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{5+} и т. д.).

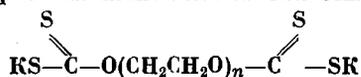
До настоящего времени не были опубликованы данные о возможности использования подобных окислительно-восстановительных систем для получения блок-сополимеров.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности использования моно- и бифункциональных олигомеров этиленоксида, содержащих концевые ксантогенатные группы, и H_2O_2 для синтеза блок-сополимеров ПАН с ПЭО. Характеристики исходных ксантогенатов ПЭО приведены в табл. 1.

Содержание ксантогенатных групп определяли на УФ-спектрофотометре «Sresord» по методике работы [6]. Процесс блок-сополимеризации проводили в насыщенный водном растворе акрилонитрила (1,4 моль/л) в токе аргона при 35° и рН 1,8–2; концентрация ксантогенатных групп в реакционной среде (1,5–5,2) · 10⁻³ моль/л; соотношение —O—C(=S)—SH: H₂O₂ = 1:1,5. Реакцию проводили в течение 6 час. Полученные полимеры промывали водой, спиртом и высушивали при 50–60°. Состав блок-сополимеров определяли по содержанию азота в сополимерах.

Таблица 1

Характеристика ксантогенатов полиэтиленоксида



M	n	Содержание серы, %	
		вычислено	найдено
1114 *	23	5,74	5,10
1228	23	10,45	9,96
2228	45	3,75	5,26
4228	91	3,03	2,86
6228	137	2,45	2,38

* Ксантогенат на основе полиэтиленоксида, содержащего одну концевую гидроксильную группу.

Таблица 2

Влияние молекулярной массы ксантогената полиэтиленоксида и концентрации ксантогенатов в растворе на состав блок-сополимеров

M ПЭО	Концентрация ксантогената в растворе, моль/л	Блок-сополимер		Весовое соотношение блоков ПАН : ПЭО	[η]	M (осмотически)
		% от теоретич.	N, %			
1000	0,00538	62,5	23,69	90,0 : 10,0	0,88	56 300
2000	0,00538	69,0	24,69	94,5 : 5,5	1,09	—
4000	0,00152	54,0	24,71	93,8 : 6,2	1,84	—
6000	0,00192	50,0	24,10	91,4 : 8,6	1,94	—
1000	0,00538	87,0	24,97	94,4 : 5,6	1,32	49 370
моноксантогенат						

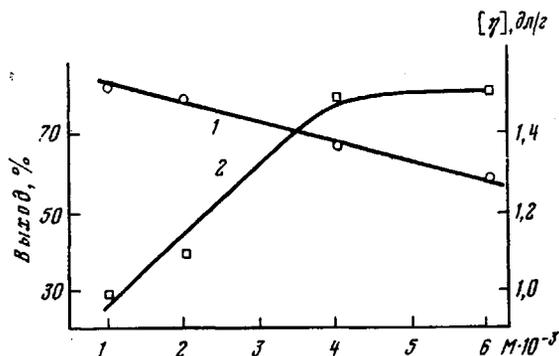
Образование блок-сополимеров в результате полимеризации акрилонитрила в при-

сутствии иницирующей системы ПЭО—O—C(=S)—SH—H₂O₂ подтверждается тем, что при повторном растворении полученных продуктов в ДМФ и осаждении их водой состав сополимеров практически не изменяется.

Данные о влиянии условий проведения реакции, в частности влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля и концентрации ксантогената в растворе на состав получаемых блок-сополимеров, приведены в табл. 2.

Как видно из приведенных данных, при использовании в качестве одного из компонентов иницирующей системы полиэтиленоксида, содержащего на обоих концах макромолекулы ксантогенатные группы, при одинаковой концентрации ксантогенатных групп независимо от молекулярной массы ПЭО образуются блок-сополимеры, близкие по химическому составу. Так как при применении ПЭО различной ММ содержание азота в получаемых блок-сополимерах заметно не изменяется, можно сделать вывод о том, что при использовании ПЭО более высокой ММ величина блока ПАН соответственно увеличивается. С увеличением молекулярной массы ПЭО в одних и тех же условиях наблюдается понижение выхода блок-сополимеров (рисунок).

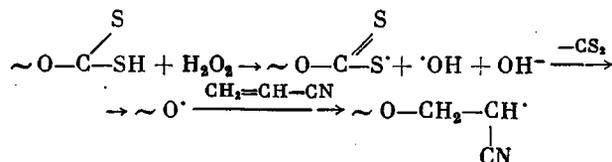
При полимеризации акрилонитрила в присутствии ПЭО с такой же ММ, содержащего на конце макромолекулы только одну ксантогенатную группу, и при той же концентрации макромолекул, содержащих две ксантогенатные группы, образуются блок-сополимеры, в состав которых входит почти в 2 раза меньше ПЭО. Однако характеристическая вязкость их заметно выше, чем у блок-сополимеров, полученных на основе ПЭО, содержащих в макромолекуле две ксантогенатные группы. Следовательно, средняя длина блоков ПАН в блок-сополимерах, полученных из моно-



Зависимость выхода (1) и характеристической вязкости (2) блок-сополимеров ПАН с ПЭО от молекулярной массы ксантогенатов ПЭО

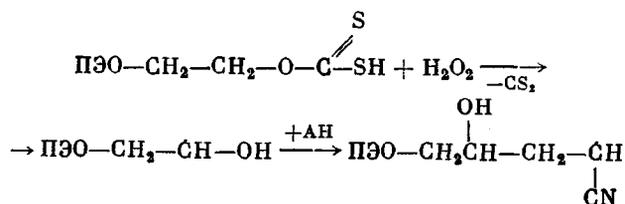
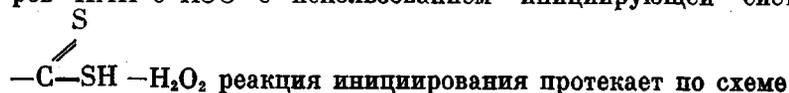
функционального производного ПЭО, значительно выше, чем при синтезе блок-сополимеров с использованием бифункционального производного полиэтиленоксида. По-видимому, это обусловлено тем, что в присутствии бифункционального производного полиэтиленоксида вероятность участия одного блока ПЭО на стадии иницирования и обрыва цепи в 2 раза выше.

Димовым с сотр. [7] при изучении привитой сополимеризации целлюлозы с акрилонитрилом с использованием системы ксантогенат целлюлозы - H₂O₂ было показано, что иницирование привитой сополимеризации происходит по схеме



Крессиг [8] считает, что при взаимодействии ксантогената целлюлозы с H₂O₂ образовавшийся макроорадикал ~O[·] изомеризуется в радикал ~CH-OH.

По-видимому, можно предположить, что при синтезе блок-сополимеров ПАН с ПЭО с использованием иницирующей системы ПЭО -



Однако указанный выше механизм образования макрорадикала с выделением CS_2 в результате окисления ксантогенатных групп при взаимодействии их с H_2O_2 не является бесспорным.

При изучении закономерностей реакции блок-сополимеризации акрилонитрила с использованием системы $ПЭО - O - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C} - SH - H_2O_2$ было обнаружено, что в процессе реакции окисления действием H_2O_2 одновременно с CS_2 выделяется заметное количество H_2S . Аналогичный факт был установлен и при использовании ксантогенатов целлюлозы и модельного соединения — этилксантогената. Интересно отметить, что H_2S

выделяется также при взаимодействии $ПЭО - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C} - SH$ с другим окислителем — $KBrO_3$.

Пока трудно дать объяснение этому интересному факту. Механизм этого процесса в настоящее время исследуется и результаты будут сообщены дополнительно.

Учитывая, что при полимеризации акрилонитрила обрыв полимерной цепи протекает преимущественно по бимолекулярному механизму путем рекомбинации растущих макрорадикалов, можно предположить, что при использовании в качестве исходных продуктов моноксантогената ПЭО более вероятно образование блок-сополимера типа АВА, в котором В является блоком ПАН. При полимеризации акрилонитрила в присутствии диксантогената ПЭО с большей вероятностью может образоваться блок-сополимер с чередованием блоков по типу АВАВ. Полученные блок-сополимеры могут быть использованы для получения модифицированных ПАН-волокон, обладающих пониженной электризуемостью.

Московский текстильный институт
Лодзинский политехнический институт, Польша

Поступила в редакцию
17 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Конкин, *Pigment. Chem.*, 45, 296, 1966.
2. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, *Успехи химии*, 34, 454, 1965.
3. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, *Высокомолек. соед.*, 8, 2018, 1966.
4. I. Iosio, N. Nasaku, *Chem. High Polymer*, 19, 195, 1962.
5. М. А. Новицкая, А. А. Конкин, *Высокомолек. соед.*, 7, 1719, 1965.
6. З. С. Даккина, Е. В. Яканина, *Химич. волокна*, 1976, № 2, 71.
7. К. Dimov, P. Pavlov, *J. Polymer Sci.*, 7, A-1, 2775, 1969.
8. H. Kiässig, *Fibriechem. II Kongres chemicki wlokna*, Bratyslava, 1974.

УДК 541(64+127):547.582

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С ДИБЕНЗИЛСУЛЬФИДОМ В СРЕДЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

Колесникова Н. Н., Шляпников Ю. А.

Как было показано в наших работах [1–3], бимолекулярные реакции между низкомолекулярными веществами, которые в низкомолекулярных растворителях протекают по закону второго порядка, в среде атактического ПП протекают по сложному закону: эффективные константы скоростей этих реакций, т. е. отношения скоростей к произведению концентраций реагирующих веществ, оказываются сложными функциями начальных концентраций реагентов и других веществ, растворенных в полимере. При этом качественный характер кривых зависимости эффектив-