

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ,  
ИНИЦИИРОВАННАЯ ДОЛГОЖИВУЩИМИ МАКРОРАДИКАЛАМИ  
ПРИВИТОГО К ЦЕЛЛЮЛОЗЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

***Морин Б. П., Станченко Г. И., Кузнецова С. Ю.,  
Роговин З. А.***

Привитую полимеризацию акрилонитрила к целлюлозе с использованием метода передачи цепи от радикалов инициатора, образующихся в результате каталитического разложения  $H_2O_2$  ионами  $Fe^{2+}$ , сорбированными целлюлозным материалом, изучали в ряде работ [1–3]. Однако возможность образования в процессе синтеза привитых сополимеров долгоживущих макрорадикалов не рассматривали и их роль в общем процессе не учитывали. Известно, что при гетерогенной полимеризации акрилонитрила, осуществляемой при нормальной температуре, образуются долгоживущие макрорадикалы [4]. Такие макрорадикалы вследствие сильного межмолекулярного взаимодействия, обусловленного нитрильными группами, при нормальной температуре имеют очень ограниченную подвижность, что наряду с затруднением диффузии к ним агентов обрыва цепи значительно увеличивает время их «жизни».

Привитая полимеризация акрилонитрила к целлюлозе осуществляется в гетерогенной среде, и привитый полимер благодаря матричному эффекту [5] имеет более упорядоченную структуру, чем гомополимер. Это позволяет предположить, что в условиях привитой полимеризации возможность образования окклюдированных макрорадикалов увеличивается, а температура, при которой эти радикалы сохраняют свою активность, повышается.

В связи с изложенным представляло интерес исследовать этот вопрос и выяснить возможность использования таких макрорадикалов для синтеза новых типов привитых сополимеров.

Синтез привитых сополимеров акрилонитрила на первой стадии проводили с использованием инициирующей системы  $Fe^{2+}-H_2O_2$  по методике работы [1] до полного разложения  $H_2O_2$ . Затем образец промывали водой и помещали в раствор второго мономера. Мономеры, используемые для реакции очищались по известным методикам [6, 7].

На рис. 1 приведены данные, показывающие зависимость скорости инициирования привитой полимеризации (скорость распада  $H_2O_2$ ) в начальный период реакции при прививке не более 10% ПАН (кривая 1) и после прививки более 30% ПАН (кривая 2). Из этих данных видно, что после того, как к целлюлозе привилось более 25–30% ПАН, а все количество введенной в реакцию  $H_2O_2$  разложилось (скорость инициирования равна 0), привитая полимеризация продолжается с заметной скоростью. На основании этих данных можно предположить, что после прививки указанного количества ПАН, скорость обрыва привитых цепей сильно уменьшается, а продолжительность «жизни» макрорадикалов в условиях почти полного отсутствия ОН-радикалов возрастает. Дальнейшее увеличение количества привитого ПАН (рис. 2), которое доходит до 18%, происходит в результате взаимодействия макрорадикалов с мономером, т. е. за счет увеличения длины привитой цепи, что действительно имеет место [8].

Для прямого доказательства образования в процессе привитой полимеризации окклюдированных макрорадикалов привитого ПАН был использован метод ЭПР\*. Однако зарегистрировать сигналы ЭПР таких радикалов не удалось, что можно объяснить их низкой концентрацией в исследуемых образцах привитых сополимеров. Необходимо отметить тот факт, что

\* Авторы благодарят А. М. Вассермана за снятие спектров ЭПР.

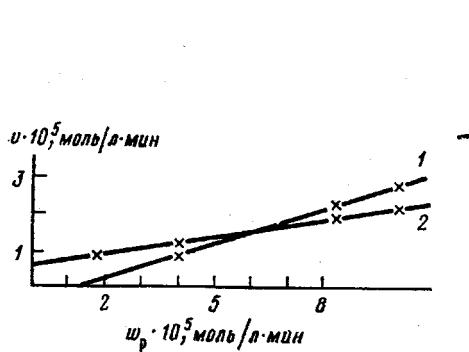


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости прививки  $v$  от скорости разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$   $w_p$ :  
1 — в начале реакции, 2 — после прививки 25–30 вес.% ПАН; условия реакции:  $[\text{AH}] = 7$  вес.%, модуль 20,  $70^\circ$

Рис. 2. Кинетические кривые выхода привитого ПАН и величина пост-эффекта в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Стрелками на кривых отмечен момент реакции, соответствующий полному разложению  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $[\text{H}_2\text{O}_2] \cdot 10^3$ , моль/л: 1 — 2,94; 2 — 1,47; 3 — 0,73

Рис. 3. УФ-спектры растворов полимеров в 80%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :  
1 — ПАН, (0,1 г/л); 2 — ПМВП, (0,01 г/л); 3 — блок-сополимер ПАН — ПМВП, (0,01 г/л)

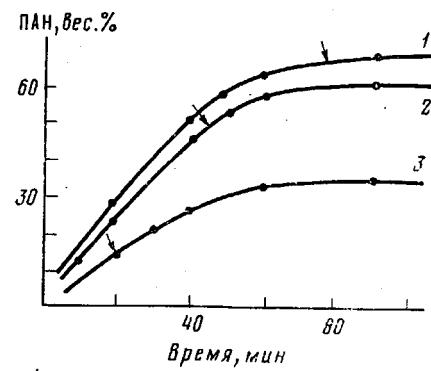


Рис. 2

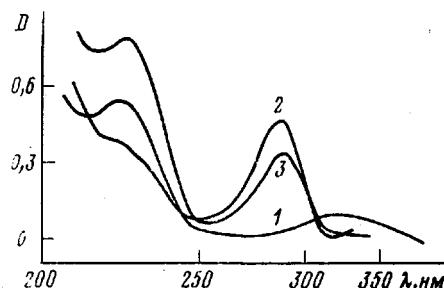
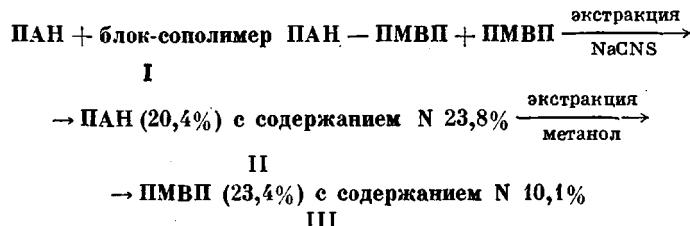


Рис. 3

сигналов ЭПР свободных радикалов не наблюдается даже в процессе привитой полимеризации, осуществляемой непосредственно в резонаторе ЭПР-спектрометра.

Было установлено, что образцы привитых сополимеров целлюлозы — ПАН, содержащих 30—50% привитого полимера, после отмычки их водой от реакционной смеси способны инициировать привитую полимеризацию различных виниловых мономеров (таблица) без дополнительного введения в систему инициатора. Если обработку целлюлозы проводить в условиях прививки ПАН, но в отсутствие акрилонитрила (привитая полимеризация не имеет места), то при последующем контакте такого образца с указанными в таблице виниловыми мономерами привитой полимеризацией не наблюдается. Следовательно, можно предположить, что инициирование привитой полимеризации в рассматриваемом случае обеспечивается макрорадикалами привитого ПАН, а образовавшиеся привитые цепи являются блок-сополимерами.

Для подтверждения этого предположения из продукта привитой сополимеризации (таблица, продукт I), инициированной долгоживущими макрорадикалами ПАН, по методу работы [9] была удалена целлюлоза и затем полученный привитый полимер подвергли экстракции селективными растворителями для ПАН (50%-ный раствор роданида натрия) и полиметилвинилпиридина (ПМВП) (метанол) по схеме



**Результаты исследования полимеризации некоторых типов виниловых мономеров, инициированной окклюдированными макрорадикалами привитого к целлюлозе ПАН**

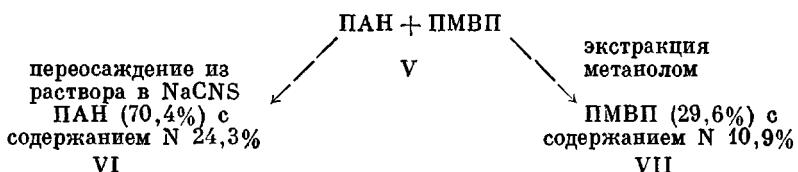
Продукт, №	Содержание ПАН в привитом сополимере *, % от веса целлюлозы	Условия обработки образца мономером (M)				Количество привитого второго мономера, % от веса целлюлозы	Состав сополимера, вес. %		
		Мономер	[M], вес. %	τ, мин	T°		[ПАН]	[M]	
I	69,0	2-Метил-5-винилпиридин	100	180	85	40,0	42,0	58,0	
II	34,0	То же	15	180	85	2,0	94,1	5,9	
III	30,0	Стирол	100	180	85	—	100	—	
IV	26,6	Диметилвинилпиридиний-метилсульфат	7,0	120	70	—	100	—	
V	33,5	То же	20	120	70	4,5	80,8	19,2	
VI	31,0	Акрилат Са	7,0	120	70	4,0	81,1	12,9	
VII	48,0	То же	25,0	120	70	20,0	58,0	42,0	
VIII	40,2	Метакриловая кислота	7,0	120	70	10,2	76,8	23,2	
IX	48,0	То же	100	120	70	20,0	58,4	41,6	
X	27,0	Винилиденхлорид	100	120	40	—	100	—	
XI	34,0	Метилметакрилат	100	120	70	8,0	76,5	23,5	
XII	30,0	Диметиламиноэтилметакрилат	7,0	120	70	—	100	—	
XIII	32,0	То же	100	120	70	2,0	93,75	6,25	
XIV	34,0	Дизтиламиноэтилметакрилат	100	120	70	2,0	94,1	5,9	

\* Условия прививки ПАН (1 стадия):  $\text{Fe}^{2+}=0,73 \text{ мг/г}$ ;  $[\text{AH}]=7 \text{ вес. \%}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,005 \text{ вес. \%}$ ;  $70^\circ$ , продолжительность 30 мин.

После экстракции остается 56,2% блок-сополимера ПАН—ПМВП (55 : 45 вес. %) (IV)

Как видно из приведенных данных, подвергнутый экстракции продукт I содержит привитые цепи ПАН (продукт II) и ПМВП (продукт III), а также 56% полимера, нерастворимого в селективных растворителях (продукт IV).

Наличие ПАН обусловлено тем, что лишь небольшая его часть, образовавшаяся на первой стадии прививки, представляет собой макрорадикалы, способные инициировать полимеризацию 2-метил-5-винилпиридинина (МВП). ПМВП образуется в результате передачи цепи на мономер. Был синтезирован также смешанный привитой сополимер целлюлозы с ПАН и ПМВП последовательной прививкой сначала ПАН и затем, после отмычки и сушки образца, ПМВП. Выделенные привитые цепи в этом случае являются смесью полимеров ПАН и ПМВП (продукт V). Эту смесь также подвергли экстракции селективными растворителями по схеме



Из приведенных данных видно, что продукт V полностью разделяется селективным растворением на составляющие компоненты.

Таким образом, продукт IV не может быть статистическим сополимером ПАН—ПМВП, учитывая условия его синтеза. Этот продукт не является смесью полимеров, так как не растворяется в селективных растворителях для ПАН и ПМВП, в то время как указывалось выше, смесь привитых цепей ПАН и ПМВП (продукт V) полностью разделяется в этих условиях. Кроме того продукт IV хорошо растворим в общих для этих полимеров растворителях (80%-ная серная кислота, ДМФ), содержит пиридиновые звенья, определяемые методом УФ-спектроскопии (рис. 3),

и азот, входящий в состав нитрильных групп, определяемый по методу работы [10].

Следовательно, приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать достаточно обоснованный вывод о том, что продукт IV является блок-сополимером ПАН и ПМВП.

Интересно отметить, что образцы привитого сополимера целлюлоза — ПАН сохраняют способность инициировать привитую полимеризацию МВП после отмычки их водой в течение 1 час.

Использование долгоживущих макрорадикалов в качестве активных центров для осуществления привитой полимеризации позволяет увеличить конверсию прививаемого к целлюлозе мономера прививкой в начальный момент реакции возможно большего числа цепей ПАН, часть из которых в виде окклюдированных макрорадикалов будет инициировать привитую полимеризацию после полного израсходования  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наличие долгоживущих макрорадикалов привитого к целлюлозе ПАН дает возможность синтезировать сополимеры, у которых привитые цепи представляют собой блок-сополимеры.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
3 XII 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. I. Bridgeford, Industr. and Engng Chem., Prod. Res. Develop. 1, 45, 1962.
2. A. A. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1965, № 3, 29.
3. A. A. Гулина, Р. М. Лившиц, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 1529, 1965.
4. Полимеризация виниловых мономеров, под ред. Д. Хэма, «Химия», 1973, стр. 309.
5. З. А. Роговин, Т. С. Сыдыков, Р. М. Лившиц, М. В. Шаблыгин, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., Б10, 461, 1968.
6. А. П. Григорьев, О. Я. Федотова, Лабораторный практикум по технологии пластических масс, ч. 1, «Высшая школа», 1977, стр. 248.
7. М. А. Коршунов, Р. Г. Кузовleva, И. В. Фураева, Эфиры  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот, содержащие аминогруппы в алкоксирадикале, ЦНИИЭФТЕХим, 1977, стр. 78.
8. Н. В. Бершева, Кандидатская диссертация, Московский текстильный ин-т, 1976.
9. М. П. Береза, Б. П. Морин, З. А. Роговин, Химич. волокна, 1977, № 1, 42.
10. S. Stafford, P. Toren, Anal. Chem., 31, № 10, 1959.