

УДК 541.64:542.952

**СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА
С ПОЛИДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБРАТИМОЙ
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМЫ**

Кислюк М.С., Габриелян Г.А., Андриченко Ю.Д.,

Роговин З.А.

Исследованы основные закономерности реакции привитой полимеризации поликапроамида с диметиламиноэтилметакрилатом с использованием обратимой инициирующей системы $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ — аскорбиновая кислота. Показано, что аскорбиновая кислота не влияет на конверсию мономера, но приводит к увеличению скорости привитой полимеризации и ее эффективности. Зависимость выхода привитого полимера от концентрации H_2O_2 и аскорбиновой кислоты имеет экстремальный характер, что связано с участием обоих компонентов инициирующей системы в реакции обрыва цепи. Эффективность прививки снижается при увеличении концентрации мономера. Характерным для прививки диметиламиноэтилметакрилата является снижение выхода привитого полимера при увеличении температуры реакции выше 50°.

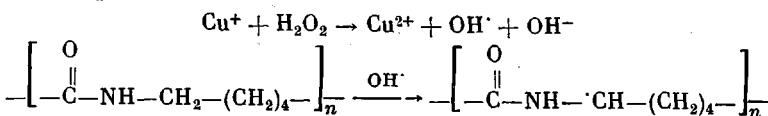
Реакции привитой полимеризации с использованием окислительно-восстановительных систем в последнее время все чаще используются для получения модифицированных полимерных материалов. Однако несмотря на значительный теоретический и практический интерес, обратимые окислительно-восстановительные системы применяются для инициирования реакций привитой полимеризации очень редко. Существенными преимуществами таких систем является возможность значительного ускорения процесса прививки и создание предпосылок для осуществления синтеза привитых сополимеров по непрерывному способу [1].

В настоящей работе излагаются основные результаты исследования реакции привитой полимеризации диметиламиноэтилметакрилата (DMAЭМ) с поликапроамидом (ПКА) с использованием обратимой инициирующей системы медь — перекись водорода — аскорбиновая кислота (АК). Прививка DMAЭМ к поликапроамидному волокну позволяет улучшить накрашиваемость и некоторые другие свойства этого волокна.

Синтез привитых сополимеров ПКА с полидиметиламиноэтилметакрилатом проводили в водном растворе DMAЭМ на воздухе при 30–80°. В качестве исходного полимера использовали ПКА-волокно, содержащее небольшое количество фталоцианинового комплекса меди. Волокно погружали в водный раствор мономера, затем в реакционную смесь добавляли необходимые количества растворов АК и H_2O_2 и выдерживали реакционную смесь различное время. По окончании реакции привитой сополимер промывали водой и обрабатывали этиловым спиртом для удаления гомополимера. Количество привитого полимера определяли по изменению веса волокна и по содержанию третичного азота в образцах. Конверсию мономера определяли по изменению концентрации DMAЭМ в растворе спектрофотометрически на приборе «Specord UV-VIS».

Изучению механизма реакции привитой сополимеризации ПКА с виниловыми мономерами посвящен ряд работ [2]. На основании этих работ можно предположить, что макрорадикал, инициирующий реакцию привитой сополимеризации ПКА с DMAЭМ с использованием окислительно-восстановительной системы $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{AK}$, образуется при передаче цепи

на полимер от радикала OH^{\cdot} по схеме



На рис. 1 приведены результаты сравнительного изучения кинетики реакции привитой полимеризации с использованием окислительно-восстановительной системы $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ и обратимой окислительно-восстановительной системы $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{АК}$. Как видно из этих данных, обратимая система способствует значительному повышению скорости прививки, а также увеличению количества привитого полимера. Наблюдаемый в присутствии бинарной системы замечательный индукционный период, обусловленный,

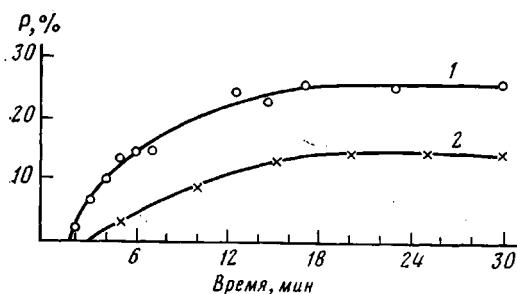


Рис. 1

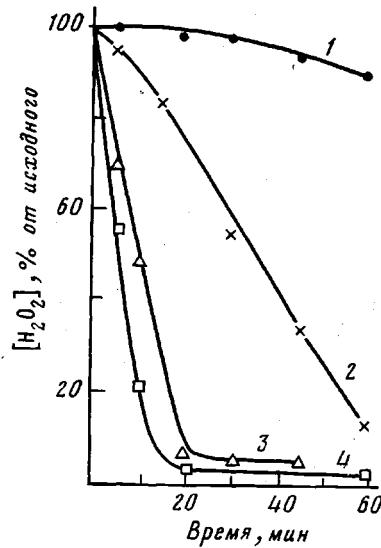


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества привитого полимера от продолжительности реакции: 1 — $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{АК}$; 2 — $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$. $[\text{DMAEM}] = 0,33$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$, $[\text{АК}] = 0,0057$ моль/л; 70° , модуль 20

Рис. 2. Зависимость кинетики разложения H_2O_2 от состава инициирующей системы: 1 — H_2O_2 , 2 — $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^+$, 3 — $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^+ + \text{DMAEM}$, 4 — $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cu}^+ + \text{AK}$. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$, $[\text{DMAEM}] = 0,33$, $[\text{AK}] = 0,0057$, $[\text{Cu}^+] = 0,156 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 70°

по-видимому, необходимостью накопления определенной концентрации активных радикалов, снижается в ~ 2 раза при введении в эту систему аскорбиновой кислоты. Было установлено, что наличие АК не оказывает влияния на конверсию мономера, но существенно повышает эффективность окислительно-восстановительной системы $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$.

Инициирующая система	$\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{AK}$
Конверсия мономера, %	50	30
Эффективность реакции, %	50	50

Высокую скорость прививки в присутствии обратимой системы и снижение индукционного периода можно объяснить резким увеличением скорости реакции разложения перекиси водорода в присутствии АК. Экспериментальные данные, подтверждающие это предположение, приведены на рис. 2. Учитывая, что скорость взаимодействия H_2O_2 с АК значительно меньше, чем с медью [3], можно заключить, что роль АК состоит в восстановлении меди из двухвалентного состояния в одновалентное, и, таким образом, появляется возможность повторного участия ионов одновалентной меди в окислительно-восстановительной реакции. Вместе с тем в процессе прививки АК может взаимодействовать с гидроксил-радикалами, находящимися в реакционной среде. Протеканием этой реакции объясня-

ется подавление гомополимеризации, вызванной радикалами OH^{\cdot} , и тем самым повышение эффективности реакции привитой полимеризации в присутствии обратимой окислительно-восстановительной системы.

Зависимость количества привитого полимера от концентрации H_2O_2 и АК (рис. 3) в обоих случаях имеет экстремальный характер. Этот факт дает возможность сделать вывод, что оба компонента инициирующей системы одновременно с инициированием могут участвовать также и в обрыве цепи. Некоторое уменьшение количества привитого полимера с увеличением концентрации АК в системе частично можно объяснить гибелью радикалов OH^{\cdot} на стадии инициирования. Как видно из сравнения кривых, приведенных на рис. 3, максимальный выход привитого полимера имеет место при содержании в реакционной среде 0,018–0,022 моль/л H_2O_2 и 0,005–0,006 моль/л АК. Мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{АК}$ при этом составляет

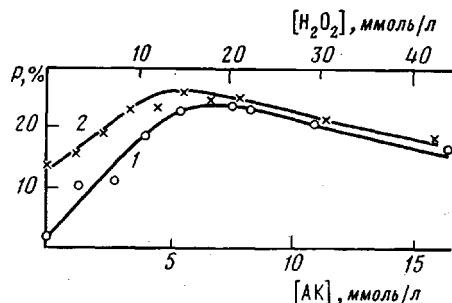


Рис. 3. Зависимость количества привитого полимера от содержания H_2O_2 (1) и аскорбиновой кислоты (2). $[\text{ДМАЭМ}] = 0,33$, $[\text{АК}] = 0,0057$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$ моль/л; продолжительность реакции 30 мин; 70° , модуль 20

ляет 3,5 : 1. По данным работы [3], этот факт объясняется тем, что промежуточные продукты окисления АК в щелочных средах обладают высокими восстановительными свойствами и могут взаимодействовать с перекисью водорода.

Реакция привитой полимеризации ДМАЭМ с ПКА, содержащим фталоцианиновый комплекс меди (хотя и в небольшой степени) имеет место даже в отсутствии H_2O_2 и АК. При содержании Cu^{+} в ПКА в количестве 0,002% от веса полимера можно привить до 7% ДМАЭМ при концентрации его в водном растворе 0,33 моль/л (таблица). Этот факт, по-видимому,

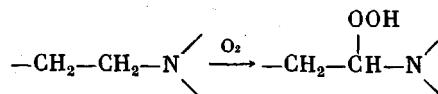
Зависимость количества привитого полимера от состава инициирующей системы

([ДМАЭМ] = 0,33, $[\text{Cu}^{+}] = 0,156 \cdot 10^{-4}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$,
[АК] = 0,0057 моль/л; продолжительность реакции 30 мин; 70° ; модуль 20)

Инициирующая система *	Количество привитого полимера, % от веса ПКА	Эффективность прививки, %
Cu^{+}	7,0	—
$\text{Cu}^{+} + \text{H}_2\text{O}_2$	15,0	30
$\text{Cu}^{+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{АК}$	25,0	50

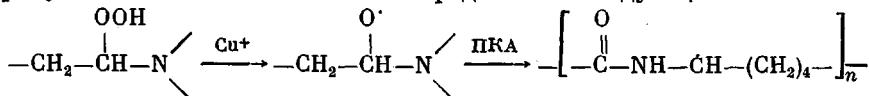
* Во всех случаях в системе присутствует гидроперекись ДМАЭМ.

можно объяснить участием ДМАЭМ в инициировании реакции привитой полимеризации. Как известно, характерной особенностью ДМАЭМ является его легкая окисляемость даже кислородом воздуха с образованием в молекуле гидроперекисных групп [4]



Появление аминогидроперекисных групп в реакционной среде при частичном окислении ДМАЭМ в процессе реакции привитой полимеризации

обеспечивает возможность образования новой окислительно-восстановительной системы аминогидроперекись — медь, которая инициирует реакцию привитой полимеризации. Механизм реакции образования макрорадикала в присутствии этой системы можно представить следующей схемой:



Как видно из данных, приведенных в таблице, если к системе Cu^+ — ДМАЭМ добавить H_2O_2 , то количество привитого полимера увеличивается более чем в 2 раза. Это можно объяснить более высокой реакционной способностью в реакции передачи цепи на полимер гидроксил-радикалов по сравнению с аллокси-радикалами, образующимися в результате разложе-

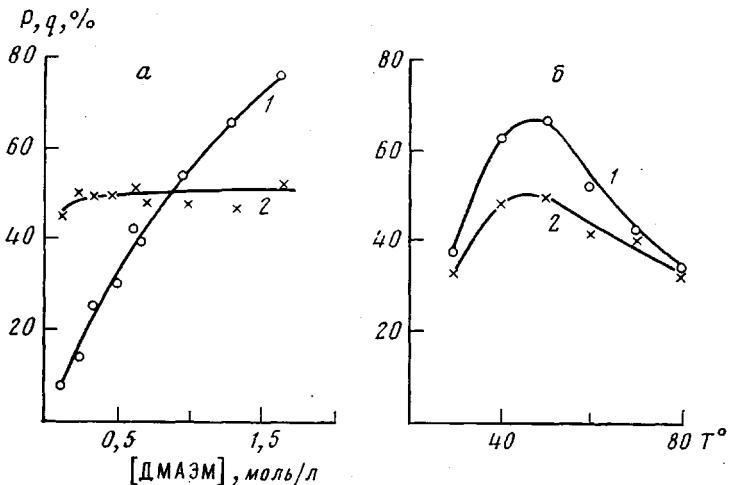


Рис. 4. Влияние содержания ДМАЭМ в реакционной среде (а) и температуры реакции (б) на выход привитого полимера (1) и на конверсию мономера (2). а — температура реакции 70°; б — [ДМАЭМ] = 0,96 моль/л; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$, $[\text{АК}] = 0,0057$ моль/л; продолжительность реакции 30 мин, модуль 20

ния аминогидроперекиси. При введении в систему $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ аскорбиновой кислоты, т. е. при создании обратимой окислительно-восстановительной системы, являющейся более эффективной для реакции привитой полимеризации, имеет место наибольший выход привитого полимера.

С увеличением концентрации мономера в реакционной среде количество привитого полимера закономерно возрастает (рис. 4, а), а эффективность прививки снижается, очевидно, в результате ускорения передачи цепи на мономер, приводящей к образованию молекулярных продуктов по реакции многократного обрыва цепи [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Воинова Г. Ю., Бреусова И. П., Морин Б. П., Станченко Г. И. Хим. волокна, 1980, № 2, с. 36.
2. Muchin B. A., Andricenko Yu. D., Druzinina T. W., Gabrieljan G. A., Rogovin Z. A. Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B. 27, № 6, S. 277.
3. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов. М.: Наука, 1972. 239 с.
4. Плисс Е. М., Александров А. Л., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 2823.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
28.V.1981

**SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS OF POLYCAPROAMIDE
WITH POLYDIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE
USING REVERSIBLE REDOX SYSTEM**

*Kislyuk M. S., Gabrielyan G. A., Andrichenko Yu. D.,
Rogovin Z. A.*

S u m m a r y

The main regularities of the reaction of graft polymerization of polycaproamide onto dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEM) using the reversible initiating system $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ – ascorbic acid have been studied. Ascorbic acid was shown not to affect the monomer conversion, but to result in increase of the rate of graft polymerization and its efficiency. The dependence of the yield of grafted polymer on the concentration of H_2O_2 and ascorbic acid has the extremal character being related with the participation of both components of initiating system in the chain termination reaction. The efficiency of grafting is decreased with increasing of the concentration of monomer. For grafting of DMAEM the decrease of the yield of grafted polymer with enhancing of temperature of the reaction above 50° is characteristic.