

круг связей ОС, равна 1,2 нм, что приводит к величине параметра заторможенности внутреннего вращения для НЦ ($N=13,4\%$) $\sigma=(A/A_{cb})^{1/2}=5,9 \pm 0,5$.

Сравнение величин A и σ НЦ ($N=13,4\%$) с величинами $A=16,0$ нм и $\sigma=3,65$ для НЦ ($N=10,7\%$), полученными в работе [15], свидетельствует о значительном увеличении равновесной жесткости и заторможенности внутреннего вращения при увеличении степени нитрации целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Мельников А. Б., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2454.
2. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1962, т. 14, № 10, с. 1575.
3. Andersson G. R. Arkiv Kemi, 1963, v. 20, № 39, p. 513.
4. Lechner M. D., Schulz G. V. Europ. Polymer J., 1973, v. 9, № 8, p. 723.
5. Wales M., van Holde K. J. Polymer Sci., 1954, v. 14, № 73, p. 81.
6. Лавренко П. Н., Уринов Э. У., Горбунов А. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 11, с. 859.
7. Фракционирование полимеров. / Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, с. 338.
8. Hunt M. L., Newman S., Scheraga H. A., Flory P. J. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 9, p. 1278.
9. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, вып. 9, с. 1677.
10. Hearst J., Stockmayer W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
11. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
12. Yamakawa H., Fujii M. Macromolecules, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
13. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 11, с. 2494.
14. Hugue M. M., Goring D. A. I., Mason S. G. Canad. J. Chem., 1958, v. 36, № 6, p. 952.
15. Погодина Н. В., Поживилко К. С., Евлампиева Н. П., Мельников А. Б., Бушин С. В., Диденко С. А., Марченко Г. Н., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1252.

Институт физики
Ленинградского государственного
университета им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.I.1981

УДК 541.64:546(32+56)

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА С ПОЛИДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПЕРСУЛЬФАТ КАЛИЯ — Cu^{2+}

Шалаби С. Э.¹, Афанаасьева И. С., Габриэльян Г. А.,
Дружинина Т. В., Роговин З. А.

Известно, что закономерности реакции полимеризации виниловых мономеров в значительной степени определяются строением мономера и, в частности, природой входящих в его состав функциональных групп, способных участвовать в радикальных реакциях. К таким мономерам относится диметиламиноэтилметакрилат (ДЭМА). Полимеризация этого мономера по радикальному механизму характеризуется рядом особенностей, обусловленных наличием в его молекуле аминоалкильной группы [1]. В последнее время этот мономер все чаще используют для получения привитых сополимеров природных и синтетических полимеров, обладающих специфическими свойствами [2], поэтому представляет существенный интерес исследовать специфику поведения ДЭМА в реакции привитой полимеризации с поликапроамидом (ПКА).

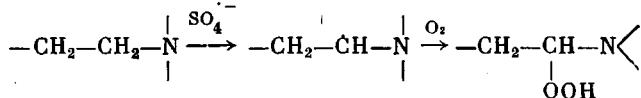
¹ Национальный научный центр АРЕ (Докки, Каир, текстильный отдел).

В статье приведены результаты исследования основных закономерностей реакции привитой полимеризации полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДЭМА) на поликаапронамид при использовании инициирующей системы персульфат калия — медь.

В качестве исходного материала использовали модифицированное ПКА-волокно, содержащее 0,5–1,5% четвертичных аммониевых групп. Эти группы вводили в волокно путем обработки в процессе ее вытягивания низкомолекулярными соединениями, содержащими указанные группировки.

Прививку проводили по следующей схеме. Волокно обрабатывали 0,2%-ным раствором $K_2S_2O_8$ в течение 10–20 мин, а затем промывали водой и помещали в водный раствор ДЭМА. Обработку проводили в токе азота при 80°. По окончании реакции образец промывали водой и сушили при 80–90°. Количество привитого полимера определяли по увеличению веса образцов после экстракции гомополимера метиловым спиртом, а также по содержанию третичного азота.

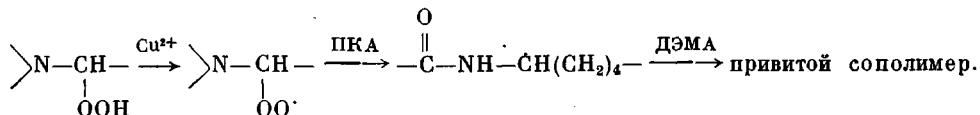
Нами было установлено, что при осуществлении реакции привитой полимеризации акрилонитрила (АН) с ПКА-волокном, содержащим небольшое количество четвертичных аммониевых групп и персульфат калия, процесс прививки протекает без образования гомополимера. При использовании этого метода для прививки ДЭМА на ПКА максимальное количество привитого ПДЭМА не превышало 10–12%. В отличие от прививки АН к ПКА в этом случае образуется некоторое количество гомополимера, что, по-видимому, обусловлено передачей цепи на мономер. Известно, что ДЭМА легко окисляется в присутствии радикалов азо-бис-изобутиронитрила с образованием в молекуле мономера гидроперекисных групп [3]. Учитывая этот факт, можно предположить, что в условиях реакции привитой полимеризации ДЭМА к ПКА в присутствии $S_2O_8^{2-}$, образующиеся первичные ион-радикалы SO_4^{2-} участвуют в реакции инициирования привитой полимеризации, а также расходуются на окисление мономера по схеме



ДЭМА легко вступает в реакции, протекающие по радикально-цепному механизму и, возможно, в процессе прививки участвует в реакции отрыва цепи, что приводит к уменьшению выхода привитого полимера.

Скорость прививки и количество привитого полимера можно повысить при использовании для инициирования окислительно-восстановительных систем [4]. Представляло интерес осуществить синтез привитых сополимеров ПКА с ПДЭМА с использованием в качестве инициатора окислительно-восстановительной системы персульфат калия — Cu^{2+} .

Как видно из рис. 1, количество привитого ПДЭМА возрастает при увеличении концентрации Cu^{2+} до определенного предела ($0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а при дальнейшем повышении концентрации ионов меди резко снижается. Характер кривой зависимости количества привитого ПДЭМА от концентрации Cu^{2+} дает возможность сделать вывод, что концентрация ионов меди в окислительно-восстановительной системе оказывает существенное влияние на условия протекания реакции привитой полимеризации. Как указано выше, возможность образования гидроперекисных групп на молекуле мономера может приводить к образованию новой окислительно-восстановительной системы — гидроперекись мономера — Cu^{2+} , которая также будет принимать участие в инициировании реакции привитой полимеризации. В этом случае образование привитого сополимера может протекать по схеме



Реакция привитой полимеризации может иметь место, как было установлено нами, и в отсутствие $K_2S_2O_8$ при наличии в реакционной среде только ионов меди. При содержании этих ионов в растворе в количестве $1,36 \cdot 10^{-4}$ моль/л к ПДЭМА можно привить до 12% ПДЭМА при концентрации мономера 0,96 моль/л. Этот неожиданный факт, по-видимому, можно объяснить участием Cu^{2+} в реакции инициирования привитой полимеризации. В работе [5] предполагается, что при прививке метилметакриала на ПИКА с использованием инициирующей системы диметиланилин — Cu^{2+} ионы Cu^{2+} окисляют диметиланилин с образованием неспаренного

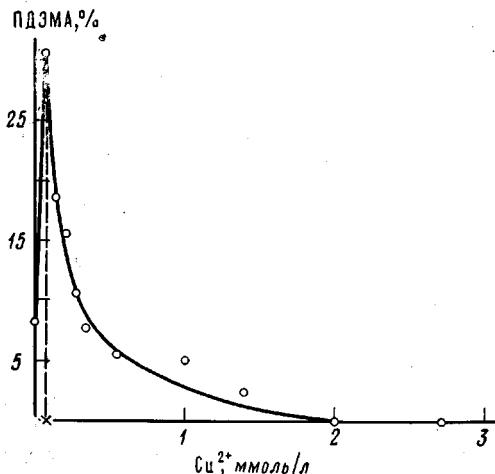


Рис. 1

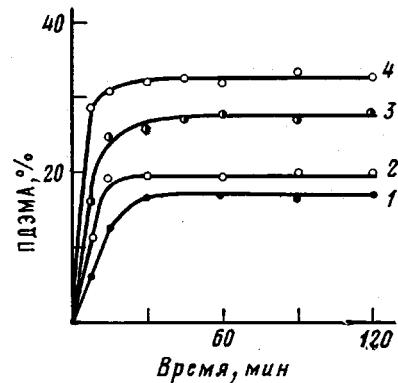
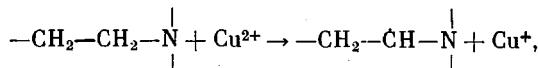


Рис. 2

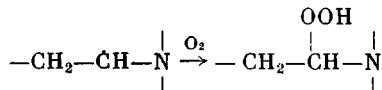
Рис. 1. Зависимость количества привитого ПДЭМА от концентрации Cu^{2+} . $[ДЭМА] = 0,96$ моль/л; $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание четвертичных аммониевых групп в волокне 0,6%; продолжительность 60 мин; модуль 100; 80°

Рис. 2. Зависимость количества привитого ПДЭМА от продолжительности реакции. $ДЭМА = 0,64$ (1); 0,8 (2); 0,96 (3); 1,27 моль/л (4); $[K_2S_2O_8] = 3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; содержание четвертичных аммониевых групп в волокне 1,5%; содержание $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в волокне 0,017 мг/г волокна; модуль 100; 80°

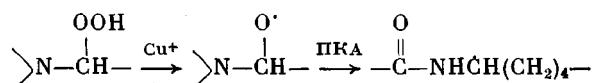
электрона на метильной группе. Возможно, что и при взаимодействии ДЭМА с Cu^{2+} образуется аминоалкильный радикал



который присоединяет кислород с образованием аминогидроперекисных групп



Наличие этих групп приводит к образованию новой окислительно-восстановительной системы аминогидроперекись — Cu^+ . В этом случае гидроперекись ДЭМА играет роль окислителя. Механизм реакции образования макрорадикала в присутствии этой системы можно представить следующей схемой



Повышение концентрации ионов меди в реакционной среде более $0,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л вызывает уменьшение количества привитого ПДЭМА,

а при дальнейшем значительном повышении концентрации Cu^{2+} (до $20 \cdot 10^{-4}$ моль/л) привитая полимеризация вообще не имеет места. Этот факт, по-видимому, обусловлен участием Cu^{2+} в обрыве цепи.

Полученные результаты дают возможность сделать вывод, что прививка ДЭМА характеризуется рядом особенностей, обусловливаемых легкостью его окисления с образованием гидроперекисных групп, обладающих как окислительными, так и восстановительными свойствами в зависимости от характера второго компонента окислительно-восстановительной системы. Существенное ускорение процесса окисления этого мономера

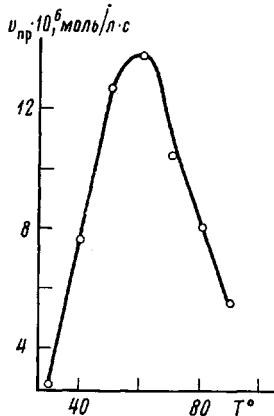


Рис. 3

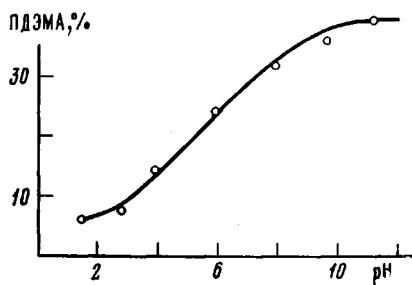


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции привитой полимеризации ДЭМА к ПКА от температуры реакции. $[\text{ДЭМА}] = 0,96$ моль/л; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 3,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Здесь и на рис. 4 — содержание четвертичных аммониевых групп в волокне 1,5%; содержание $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в волокне 0,017 мг/г волокна; продолжительность реакции 30 мин; модуль 100

Рис. 4. Зависимость количества привитого ПДЭМА от pH среды. $[\text{ДЭМА}] = 0,96$ моль/л; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 7,49 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 80°

происходит в присутствии ионов Cu^{2+} . Подтверждением приведенных схем и, в частности, предположения о том, что продукт окисления мономера является инициатором полимеризации ДЭМА служит тот факт, что реакция привитой полимеризации ДЭМА к ПКА в присутствии ионов меди сопровождается образованием гомополимера.

На рис. 2 приведены данные, характеризующие зависимость количества привитого ПДЭМА от концентрации мономера. Характерной особенностью реакции привитой полимеризации ДЭМА с использованием инициирующей системы персульфат — Cu^{2+} является то, что процесс полимеризации ДЭМА в принятых нами условиях проведения реакции не протекает при концентрации мономера в реакционной смеси ниже 0,64 моль/л. Как и следовало ожидать, с увеличением концентрации мономера количество привитого ПДЭМА повышается. На основании кинетических кривых, приведенных на рис. 2, был рассчитан порядок скорости реакции по мономеру, который оказался равным 2,2.

Повышенное значение порядка скорости реакции прививки по мономеру указывает на участие ДЭМА в реакциях инициирования и обрыва цепи и является дополнительным подтверждением приведенных выше схем инициирования реакции привитой полимеризации с участием ДЭМА.

При изучении влияния концентрации $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в ПКА-волокне на скорость прививки было установлено, что порядок скорости реакции по концентрации $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ равен 0,42.

Специфическое поведение ДЭМА в реакции привитой полимеризации проявляется особенно отчетливо при повышенных температурах. Оказалось, что скорость прививки повышается с повышением температуры до

60°. Дальнейшее ее повышение приводит к понижению скорости реакции (рис. 3). По-видимому, при температурах выше 60° скорость реакции окисления мономера существенно повышается, что приводит к увеличению концентрации продуктов распада перекисных соединений, участвующих в обрыве цепи.

Энергия активации реакции привитой полимеризации ДЭМА к ПКА, определенная в интервале температур 60–90°, составляет 31,5 кДж/моль (7,5 ккал/моль).

Исследование влияния рН реакционной среды на выход привитого ПДЭМА показало, что наибольший выход привитого полимера достигается при рН 10–11 (рис. 4). При проведении реакции в кислой среде выход привитого полимера резко понижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975, с. 223.
2. Коршунов М. А., Кузовлева Р. Г., Фураева И. В. Тематический обзор. Серия Промышленность СК. М.: ЦНИИТЭНЕФТЕХим, 1977, с. 78.
3. Плисс Е. М., Александров А. А., Могилевич М. М. Изв. АН СССР. Серия химич., 1977, № 6, с. 1441.
4. Яблочкина Ю. А., Андриченко Ю. Д., Дружинина Т. В., Габриелян Г. А., Роговин З. А. Химич. волокна, 1980, № 5, с. 21.
5. El-Rafie, M. H. Neebeish J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 7, p. 1815.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
27.1.1981

УДК 541.64:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА, НАПОЛНЕННОГО АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Дериновский В. С., Ярда Е. Р., Фролов В. Ф.,
Ланцов В. М., Позамонтир А. Г., Мясникова М. П.

Известно, что физические свойства пластифицированных композиций в широком интервале температур в значительной степени определяются молекулярным движением. Введение активных наполнителей изменяет взаимодействие компонентов смеси, что должно отражаться на их молекулярной подвижности. Проследить за таким изменением удобно, используя импульсный метод ЯМР, позволяющий наблюдать раздельно релаксацию компонентов пластифицированной системы [1]. Однако в литературе до сих пор практически отсутствуют сведения об изучении пластифицированных наполненных полимеров этим методом; поэтому цель данной работы — такое изучение на примере пластифицированного дигидрилфталатом (ДБФ) поливинилацетата (ПВА), наполненного слюдой и сажей.

Образцы готовили на основе промышленного суспензионного ПВА с $M \approx 50\,000$ и пластификатора ДБФ марки х.ч. Наполнители — слюда типа мусковит и сажа ДГ-100.

Композиции готовили смешением компонентов при комнатной температуре, а затем вальцевали в течение 15 мин при 110°. Количество пластификатора во всех образцах было постоянным (25 вес. %), а концентрация наполнителя изменялась от 0 до 100 вес. ч. на 100 вес. ч. пластифицированной композиции.

Времена ядерной магнитной поперечной релаксации T_2 измеряли на импульсном спектрометре на частоте 17 МГц. Величины T_2 определяли методами Хана, Мейбума — Джилла или по спаду свободной индукции. В программе Мейбума — Джилла использовалось время между 180° импульсами равное 200 мкс. Огибающие эхо-сигналов или спады свободной индукции всех композиций со слюдой во всем температурном