

УДК 541.64 : 547.39

**О РОЛИ ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В РЕАКЦИИ
ЕГО ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
НА ПОЛИКАПРОАМИДНОЕ ВОЛОКНО**

Челышева Л. В., Дружинина Т. В., Гальбрайх Л. С.

Методами ЭПР, УФ-спектроскопии и колориметрии установлено участие диэтиламиноэтилметакрилата в реакции инициирования прививочной полимеризации этого мономера к поликапроамидному волокну. Показано образование аминогидропероксида в процессе прививки. Участие гидропероксида мономера в прививочной полимеризации доказано ингибированием процесса в среде инертного газа.

В ряде работ описано использование систем пероксид — третичный амин для инициирования полимеризации виниловых мономеров [1—6]. Поведение систем амин — пероксид в гетерогенной среде в присутствии волокон представляет существенный интерес, поскольку можно предположить, что наличие аминогрупп в составе некоторых мономеров делает возможным участие этих мономеров в инициировании их собственной полимеризации и прививочной полимеризации к ориентированным полимерным материалам. Цель исследования — выяснение инициирующей способности диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭАЭМ) в реакции его прививочной полимеризации на поликапроамид (ПКА).

Для инициирования прививочной полимеризации ДЭАЭМ к волокну ПКА использовали редокс-систему $\text{Cu} - \text{H}_2\text{O}_2$, в которой восстановитель (медь) в количестве 0,002% фиксирован в волокне в составе фталоцианинового комплекса.

Прививку проводили на воздухе и в токе аргона из эмульсии мономера в виде его низкой растворимости в воде [7] в круглодонной колбе с обратным холодильником. В качестве ПАВ использовали неионогенный эмульгатор ОП-10 ($M=690$). Расчетное количество инициатора (H_2O_2) добавляли непосредственно перед синтезом. Выход привитых сополимеров определяли гравиметрическим и химическим методами (по содержанию третичного азота). ДЭАЭМ отличался от ингибитора двукратной перегонкой при пониженном давлении; т. кип. — 362 К; 1,197 кПа; n_D^{20} 1,4445.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре СФ-26-01 с использованием кварцевых кювет с толщиной стенки 0,1 см. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301. Для анализа и расшифровки спектров использовали эталон Mg^{2+} в MnO_2 . В качестве спиновой ловушки применяли 2,2,6,6-тетраметилциперидилнитроксил (ТМН). Радиоспектроскопические исследования проводили в вакууме. Концентрацию пероксидных соединений определяли на спектрофотометре «Specol» при $\lambda = 450$ нм колориметрическим методом [13].

При исследовании процесса прививочной полимеризации ДЭАЭМ к ПКА было изучено влияние концентрации мономера и инициатора — H_2O_2 — на скорость прививки. Порядки реакции, рассчитанные по тангенсу угла наклона зависимости логарифма начальной скорости от концентрации мономера и инициатора, составляют соответственно 1,55 и 1,71.

Завышенный порядок реакции по мономеру позволяет предположить участие мономера в реакциях инициирования его прививочной полимеризации.

Ранее было показано [8], что взаимодействие пероксидов с аминами при пониженных температурах сопровождается образованием комплексов с переносом заряда (КПЗ). Нами для доказательства образования комплекса ДЭАЭМ — H_2O_2 проведено спектроскопическое исследование смесей компонентов модифицирующей системы. Спектры поглощения снимали при 293 К при соотношении компонентов, близком к условиям реакции.

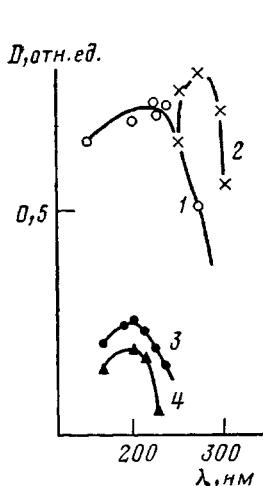


Рис. 1

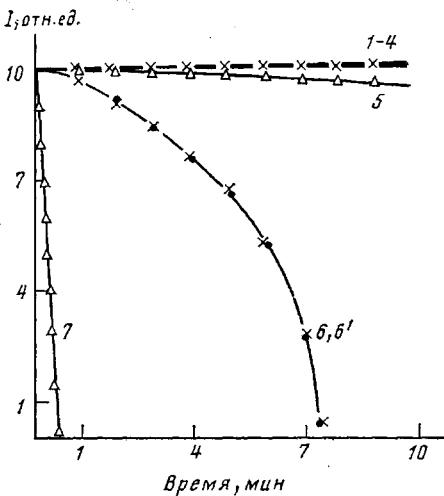


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры поглощения водных растворов компонентов модифицирующей системы. 1 – ДЭАЭМ, 2 – ДЭАЭМ – H_2O_2 , 3 – ОП-10, 4 – ОП-10+ H_2O_2 ; [ДЭАЭМ] = $40 \cdot 10^{-2}$, [H_2O_2] = $2,06 \cdot 10^{-2}$, [ОП-10] = $0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 293 К

Рис. 2. Зависимость изменения интенсивности сигнала ЭПР 2,2,6,6-тетраметилпиперидилнитроксида от времени и состава реакционного раствора. 1 – ТМН, $T=293$ К; 2 – ТМН – ДЭАЭМ, $T=293$ К; 3 – ТМН – H_2O_2 , $T=293$ К; 4 – ТМН, $T=343$ К; 5 – ТМН – ПКА – H_2O_2 , 293 К; 6 – ТМН – ДЭАЭМ – H_2O_2 , $T=293$ К; 7 – ТМН – ДЭАЭМ – H_2O_2 , $T=343$ К; [ТМН] = $2 \cdot 10^{-2}$, [H_2O_2] = $2,05 \cdot 10^{-2}$, [ДЭАЭМ] = $40 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 6' – [ДЭАЭМ] = $2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Появление в спектрах смесей компонентов (рис. 1) нового максимума поглощения в области 285 нм, наблюдаемое только для системы ДЭАЭМ – H_2O_2 , может быть в соответствии с имеющимися литературными данными [10] интерпретировано как свидетельство возникновения КПЗ.

Кинетику разложения пероксида водорода в условиях прививочной полимеризации, а также в отсутствие волокна проводили методом спинальных ловушек (спектроскопия ЭПР).

В эксперименте исходили из опыта работы [8], где было показано, что при образовании свободных радикалов интенсивность линий ТМН должна уменьшаться вследствие уменьшения его концентрации в растворе за счет взаимодействия с радикалами.

Экспериментальная проверка показала, что интенсивность сигнала ТМН в эмульсии мономера в отсутствие H_2O_2 не изменяется в течение 24 ч. На этом основании был сделан вывод о химической инертности ТМН в условиях контакта с ДЭАЭМ.

Данные о зависимости изменения интенсивности сигнала ЭПР во времени от состава реакционной системы приведены на рис. 2. Наиболее интенсивно распад H_2O_2 происходит в эмульсии мономера при 343 К (рис. 2, кривая 7), когда полное исчезновение ТМН, а следовательно, и H_2O_2 происходит за 30 с, в то время как реакция прививочной полимеризации, согласно данным кинетических исследований, еще не началась (индукционный период 120 с). Полученные результаты позволяют утверждать, что ДЭАЭМ является более сильным восстановителем, чем Cu^+ .

Надо полагать, что при таком быстром распаде H_2O_2 в отсутствие других окислителей осуществление реакции прививочной полимеризации ДЭАЭМ к ПКА только за счет инициирования системой $\text{Cu}^+ - \text{H}_2\text{O}_2$ маловероятно.

Для уточнения механизма возникновения активных центров, обусловливающих инициирование прививочной полимеризации была поставлена задача обнаружения новых пероксидных соединений, возникающих в ходе процесса. С этой целью наряду с ЭПР-спектроскопией проводили колориметрическое исследование кинетики распада пероксидов, наличие-

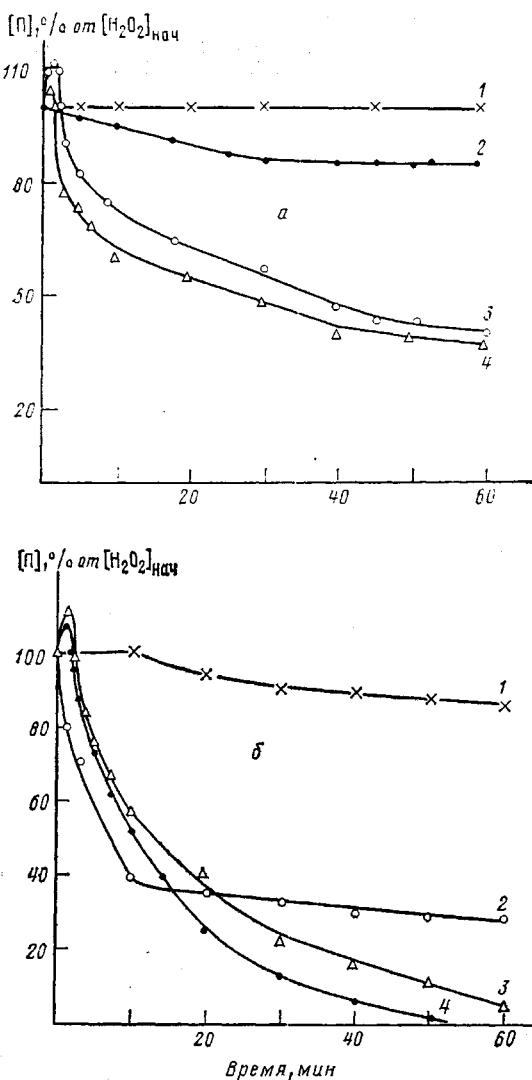


Рис. 3. Зависимость концентрации пероксидных групп от состава реакционной смеси при $T=293$ (а) и 343 К (б). 1 – H_2O_2 ; 2 – H_2O_2 – ПКА; 3 – H_2O_2 – ДЭАЭМ; 4 – H_2O_2 – ПИА – ДЭАЭМ; $[\text{ДЭАЭМ}] = 40 \cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,06 \cdot 10^{-2}$, $[\text{ОП-10}] = 0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л

которых возможно в полимеризационном процессе, проводимом в присутствии кислорода воздуха.

Данные, представленные на рис. 3, а, б., показывают, что остаточное содержание пероксидных групп через 10–15 мин при 293 и 343 К не равно нулю, вопреки данным ЭПР по распаду H_2O_2 . Это свидетельствует о том, что в системе при взаимодействии пероксида водорода с ДЭАЭМ образуется новое пероксидное соединение типа аминогидропероксида [11, 12], которое принимает участие в инициировании прививочной полимеризации в присутствии меди в полимеризационной системе.

Заслуживает внимания экстремальный ход кинетических кривых разложения H_2O_2 (рис. 3) в первые минуты реакции. Так как в отсутствие других окислителей кроме H_2O_2 в реакционной среде должно происходить эквимольное взаимодействие амина с пероксидом и общее содержание пероксидных групп не должно превышать начальную концентрацию H_2O_2 , наблюдаемое увеличение содержания пероксидов в системе позволяет сделать вывод об образовании пероксидов амина при окислении мономера кислородом [11]. Это подтверждается данными по изучению прививочной полимеризации в отсутствие кислорода в системе (таблица), свидетель-

Выход привитого полимера при проведении реакции
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,06 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ДЭАЭМ}] = 40 \cdot 10^{-2}$; $[\text{ОП-10}] = 0,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л;
 модуль ванны $M = 30$; 343 К)

Время реакции, мин	Выход *, %	
	в среде воздуха	в среде аргона
10	12,8/0	7,5/0
20	18,0/1,2	8,7/0
30	28,0/3,7	10,0/0

* В числителе представлены значения в присутствии H_2O_2 , в знаменателе — в отсутствие H_2O_2 .

ствующими о каталитическом влиянии кислорода на процесс прививки в атмосфере воздуха.

Таким образом, полученные данные указывают на участие ДЭАЭМ в двух последовательно-параллельно протекающих реакциях, в которых ДЭАЭМ выполняет функции компонента инициирующей системы и собственно прививаемого мономера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубицина С. Н., Маргаритова М. Ф., Рузметова Х. К., Аскаров М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 13. № 11. С. 843.
2. Акопян Р. М., Бейлерян Н. М., Каифаджян А. М. // Арм. хим. журн. 1984. Т. 37. № 11. С. 675.
3. Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 12. С. 888.
4. Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1976. с. 137.
5. Меликсян Р. П. Дис ... канд. хим. наук. Ереван: Ереван. гос. ун-т, 1973. С. 125.
6. Тсунетаку М., Масагоши О. // Кобунси ромбунсю. 1975. Т. 32. № 3. С. 162.
7. Игнатьева Ф. К. Определение растворимости эфиров метакриловой кислоты. Науч.-техн. реф. сб. Сер. Пром-сть СК. М., 1978. № 6. С. 3.
8. Чулпанов К. А., Исмаилов И., Рахматуллаев Х., Джалилов А. Т., Аскаров М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. с. 147.
9. Бейлерян Н. М. Дис ... докт. хим. наук. Ереван: Ереван. гос. ун-т, 1973. С. 354.
10. Исмаилов И. Дис ... канд. хим. наук. Ташкент: Ташкент. гос. ун-т, 1979. С. 148.
11. Ваников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М., 1984. С. 261.
12. Маррел Дж., Кеттл С., Теддер Дж. Химическая связь/Под ред. Александрова И. В. М., 1980. С. 382.
13. Воинова Г. Ю. Дис ... канд. тех. наук. М.: МТИ, 1981. С. 174.

Московский текстильный
институт им. А. Н. Косягина

Поступила в редакцию
23.I.1987

ON THE ROLE OF DIETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE IN GRAFT POLYMERIZATION TO POLYCAPROAMIDE FIBER

Chelysheva L. V., Druzhinina T. V., Gal'braitk L. S.

S u m m a r y

Participation of diethylaminoethyl methacrylate in initiation of its graft polymerization to polycaproamide fiber has been shown by ESR, UV-spectroscopy and calorimetry methods. Aminohydroperoxide is formed as a result of grafting. The participation of monomer hydroperoxide in graft polymerization is proved by inhibition of the process in the inert gas medium.