

Естественно, что это превращение имеет место и в ходе облучения препаратов целлюлозы при 300 К. Оно протекает в первую очередь в аморфных участках целлюлозы, поскольку для разрыва связей С—С в макромолекулах необходимо наличие свободного объема [4]. Следовательно, различная скорость превращения алcoxильного радикала в зависимости от его местоположения приводит к различию наблюдаемых спектров ЭПР целлюлоз с разной степенью кристалличности.

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что алcoxильные радикалы в  $\gamma$ -облученной при 300 К целлюлозе стабилизируются в кристаллических участках препарата и поэтому они являются своеобразными «датчиками» физической структуры целлюлозы.

Взаимосвязь между физической структурой целлюлозы и ее спектром ЭПР наблюдается в широком интервале доз излучения, например при дозах  $\geq 10$  кГр.

Установленная зависимость между физической структурой препаратов целлюлозы и их спектром ЭПР представляет интерес в плане выявления возможностей метода ЭПР, и она дополняет арсенал имеющихся физико-химических методов анализа целлюлозы [5].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Султанов К., Хамидов Д. С., Азизов У. А., Усманов Х. У. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 1. С. 6.
2. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., 1972. 94 с.
3. Султанов К., Азизов У. А. // Узб. хим. журн. 1988. № 3. С. 16.
4. Миличук В. К., Клиншонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 263 с.
5. Целлюлоза и ее производные. Т. 1, 2/Под ред. Байклза Н. и Сегала Л. М., 1974.

Среднеазиатский научно-исследовательский  
и проектно-конструкторский институт  
пищевой промышленности

Поступила в редакцию  
08.08.89

УДК 541(515+64):542.958

© 1990 г. Е. В. Довбий, А. Н. Баращ, Т. Ф. Костина,  
А. Т. Калашник, М. П. Зверев

#### ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ГИДРАЗИДИРОВАНИИ СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА

Показано, что реакции гидразидирования сополимера акрилонитрила с метилакрилатом и итаконовой кислотой при получении волокнистых хемосорбентов сопровождаются накоплением свободных радикалов. Рассматривается возможный механизм образования свободных радикалов. Установлено, что в сополимере удерживаются спиновые зонды в количестве  $6 \cdot 10^{18}$  спин/г за счет стерических ограничений, создаваемых при реакциях гидразидирования между и внутримолекулярными связями. Наблюдается корреляция между количеством накапленных свободных радикалов и количеством удержанных спиновых зондов в реакциях гидразидирования сополимера.

При получении волокнистых хемосорбентов используют реакцию гидразидирования сополимеров акрилонитрила [1]. Было установлено, что процесс гидразидирования сопровождается накоплением стабильных свободных радикалов [2]. Образующиеся свободные радикалы могут быть использованы для модификации свойств хемосорбционных волокон и для введения в полимерную цепь различных функциональных групп.

В настоящей работе рассматривается возможный механизм образования свободных радикалов при реакциях гидразидирования и изучаются

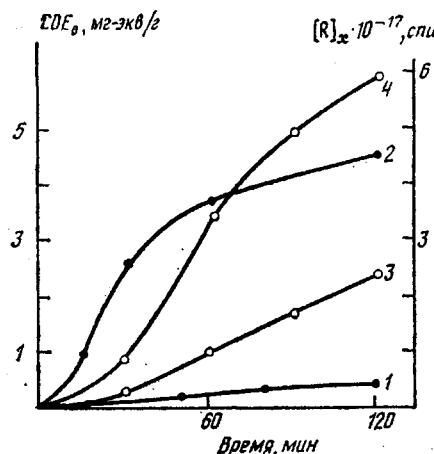


Рис. 1

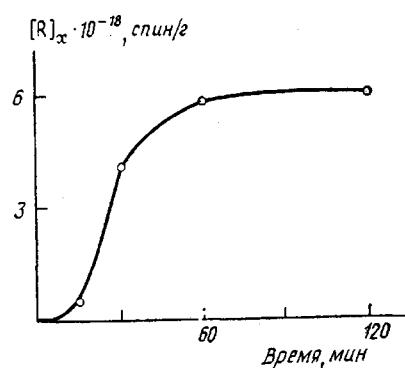


Рис. 2

Рис. 1. Значения  $\text{COE}_0$  и содержания свободных радикалов в зависимости от продолжительности гидразидирования сополимера АН: 1, 2 –  $\text{COE}_0$  при реакции гидразидирования соответственно в 30 и 75%-ных водных растворах гидразингидрата; 3, 4 – содержание свободных радикалов при реакции гидразидирования соответственно в 30 и 75%-ных водных растворах гидразингидрата

Рис. 2. Содержание спиновых зондов в зависимости от продолжительности гидразидирования сополимера АН в 75%-ном водном растворе гидразингидрата

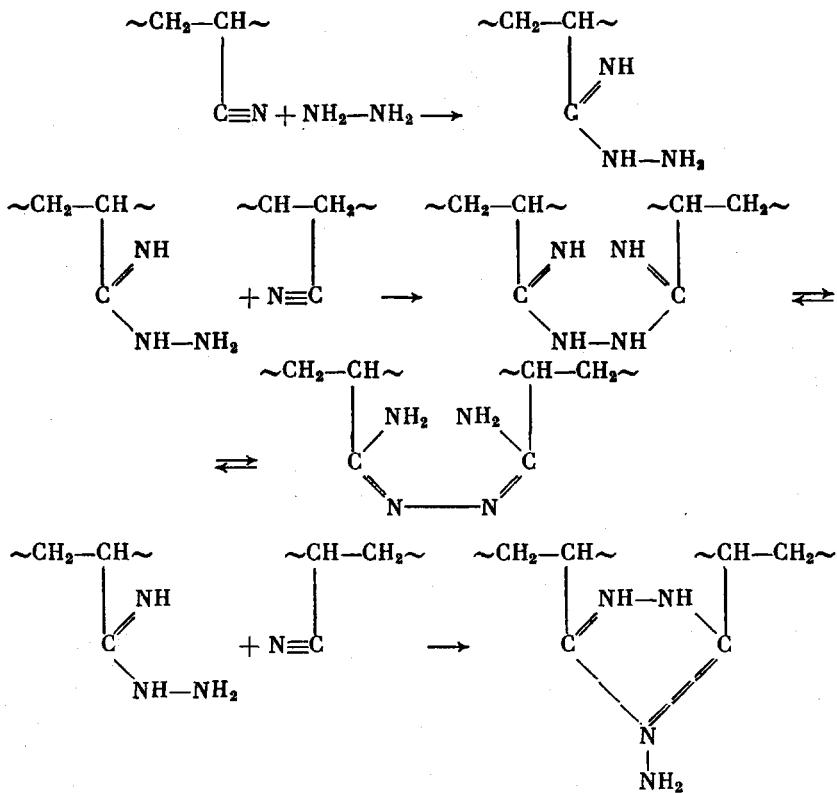
структурные изменения полимера, приводящие к стабилизации свободных радикалов.

Исследовали сополимер АН с МА и итаконовой кислотой. Содержание АН в сополимере 92,5; МА – 6, итаконовой кислоты – 1,5 вес. %. Реакцию гидразидирования проводили при обработке образцов сополимера водными растворами гидразингидрата (50-кратным избытком) концентрацией 30 и 75 вес. % при 95° в течение 5–120 мин. По завершении гидразидирования образцы промывали в дистиллированной воде. Статическую обменную емкость по анионообменным группам ( $\text{COE}_0$ ) определяли по методике работы [3]. Степень превращения нитрильных групп при гидразидировании условно характеризовали отношением величин  $\text{COE}_0$  к теоретическим значениям  $\text{COE}_t$ . Степень сшивания полимера при гидразидировании оценивали величиной модуля растяжения образцов в набухшем состоянии  $E_{\text{пл}}$  [4] и методом спинового зонда [5]. Спиновый зонд 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил перед процессом гидразидирования добавляли в водный раствор гидразингидрата в количестве ~0,03 вес. %.

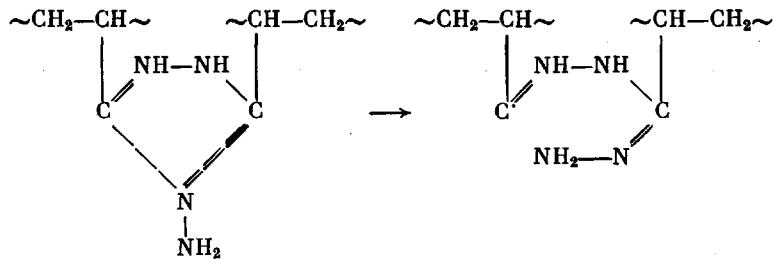
Спектры ЭПР свободных радикалов и спиновых зондов регистрировали на спектрометре ЭПР «Рубин». Боковым эталоном служил монокристалл синтетического рубина, центральным эталоном – калибровочные образцы, разработанные во ВНИИ физико-технических и радиоизмерений. Содержание свободных радикалов определяли по общепринятой методике по спектрам ЭПР образцов полимера, бокового и центрального эталонов.

Процесс гидразидирования сополимера сопровождается появлением типичного для полимерных систем синглетного сигнала ЭПР шириной ~2 мГл с  $g$ -фактором ~2,00. Количество накопленных во время гидразидирования свободных радикалов коррелирует со значением  $\text{COE}_0$  изучаемых образцов (рис. 1). В отсутствие гидразингидрата обработка сополимера горячей водой при таких же pH, температуре и продолжительности обработки, как при гидразидировании, не вызывает появления сигнала ЭПР. Анализ литературных данных позволяет представить последовательность химических реакций, приводящих к образованию свободных радикалов. Процесс гидразидирования ПАН, как известно [6, 7], сопровождается образованием меж- и внутримолекулярных связей, а также вто-

ричными реакциями



В щелочной среде четвертичные алифатические аминогруппы разрушаются [8] при повышенной температуре, возможно, с образованием свободного радикала



Образующиеся при гидразидировании меж- и внутримолекулярные связи ограничивают молекулярную подвижность и создают стерические затруднения, в результате чего свободные радикалы стабилизируются.

При степенях превращения нитрильных групп, соответствующих величинам  $\text{COE}_0$  0,5 и  $2,7$  мг-экв/г, содержание свободных радикалов составляет  $2 \cdot 10^{17}$  и  $6 \cdot 10^{17}$  спин/г, а модуль растяжения  $E_{\text{пл}}=35$  и  $90$  сН/текс соответственно. Полученные результаты свидетельствуют об определенной корреляции между количеством накопленных свободных радикалов и степенью химических превращений нитрильных групп полимера в результате процесса гидразидирования. Содержание свободных радикалов во всех гидразидированных образцах не изменяется при хранении в обычных условиях, при вакуумировании образцов, а также при набухании в органических и неорганических растворителях — ДМАА, ДМФА, концентрированной серной кислоте и при повышении температуры вплоть до температуры начала деструкции полимера. Эти воздействия не вызы-

вают химических изменений в гидразидированном полимере. Если же в исследуемых образцах происходят химические превращения, то содержание свободных радикалов изменяется. Так, при термодеструкции наблюдается увеличение интенсивности сигнала ЭПР при неизменности всех остальных параметров сигнала. В процессе щелочного гидролиза нитрильных групп гидразидированного сополимера происходят также превращения гидразидиновых групп [8], и при этом снижается содержание свободных радикалов.

Спектр ЭПР спиновых зондов, введенных в образцы сополимера во время гидразидирования 75%-ным раствором гидразингидрата, является суперпозицией двух спектров ЭПР от спиновых зондов с разной молекулярной подвижностью. При гидразидировании 30%-ным раствором гидразингидрата спектр ЭПР спиновых зондов не регистрируется вследствие вымывания их при промывке образцов полимера. По-видимому, в первом случае количество меж- и внутримолекулярных химических связей достаточно для того, чтобы удержать в образующихся ячейках молекулу спинового зонда объемом 176 Å<sup>3</sup> [5].

Анализ суперпозиции спектров ЭПР спиновых зондов в этом случае показывает, что одна группа спиновых зондов дает спектр ЭПР со значением времени корреляции  $\tau_c \sim 10^{-7}$  с, характеризующим заторможенную вращательную подвижность зондов. Другая группа зондов дает спектр ЭПР с  $\tau_c \sim 10^{-9}$  с, характеризующим значительно большую вращательную подвижность зондов. Эти данные свидетельствуют о том, что в гидразидированном полимере имеются ячейки двух типов — ячейки одного типа «затормаживают» подвижность зондов, размеры ячеек другого типа позволяют зонду вращаться со временем корреляции  $\sim 10^{-9}$  с. Определенное по «Атласу спектров» [9] процентное соотношение между количеством спиновых зондов, находящихся в ячейках двух типов, составляет 60:40. После длительного набухания гидразидированных образцов с зондом в органических растворителях DMAA, DMFA это соотношение изменяется: доля подвижных зондов снижается с 40 до 25%. Очевидно, при набухании образцов размеры наиболее крупных ячеек увеличиваются до таких значений, при которых становится возможным вымывание спиновых зондов растворителями.

На рис. 2 приведено содержание спиновых зондов в образцах полимера в зависимости от времени гидразидирования. Очевидна корреляция между зависимостями рис. 1 и 2: чем больше на единицу объема образуется связей, а значит, и больше удерживается спиновых зондов, тем большее количество свободных радикалов стабилизируется в процессе гидразидирования сополимера АН.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в процессах гидразидирования образуются свободные радикалы, которые стабилизируются меж- и внутримолекулярными химическими связями. Объем минимальных ячеек, создаваемых этими связями, соответствует объему спинового зонда  $\sim 176$  Å<sup>3</sup>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баращ А. Н., Зверев М. П., Литовченко Г. Д., Костина Т. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 687.
2. Баращ А. Н., Костина Т. Ф., Зверев М. П., Довбий Е. В., Литовченко Г. Д., Калашник А. Т. // Хим. волокна. 1988. № 4. С. 10.
3. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Я. Методы исследования ионитов. М., 1976. С. 145.
4. Баращ А. Н., Зверев М. П. // Хим. волокна. 1977. № 1. С. 59.
5. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. 244 с.
6. Karaivanova S., Badev A. // Angew. Makromolek. Chemie. 1986. B. 140. S. 1.
7. Романова Т. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МТИ, 1977. 121 с.
8. Cope A. C., Menta A. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. № 5. P. 1949.

9. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов/Под ред. Бучаченко А. Л. М., 1977. 159 с.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
15.08.89

УДК 541.64:542.952

© 1990 г. Е. М. Чайникова, Ю. И. Пузин, Г. В. Леплянин

**НЕОБЫЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ИНИЦИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ  
ПЕРОКСИД БЕНЗОИЛА — КАРБАЗОЛ**

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния карбазола на закономерности полимеризации метилметакрилата в массе, инициированной пероксидом бензоила, и на термостабильность полиметилметакрилата. Зависимости начальной скорости, средней степени полимеризации и температуры максимальной скорости разложения ПММА от концентрации карбазола в исходной смеси имеют экстремальный характер.

Поиск новых окислительно-восстановительных систем, инициирующих радикальную полимеризацию виниловых мономеров в неводных средах, является актуальным. Однако в настоящее время их выбор весьма ограничен. Наиболее хорошо изучены системы пероксид — амины [1], в которых амин должен иметь низкий потенциал ионизации [2]. Исходя из этого, следовало ожидать, что карбазол, потенциал ионизации которого 7,57 эВ [3], будет эффективным компонентом инициирующих систем. К тому же карбазол содержит подвижный атом водорода, а это необходимо условие для взаимодействия соединения с пероксидом [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния карбазола на закономерности полимеризации метилметакрилата (ММА) в массе, инициированной пероксидом бензоила.

Карбазол и пероксид бензоила очищали перекристаллизацией из метанола.  $T_{\text{пл.}}$  карбазола составляет  $245^\circ$ , пероксида бензоила —  $108^\circ$ . Мономер промывали 10%-ным водным раствором KOH, затем водой до нейтральной реакции, сушили  $\text{CaCl}_2$  и многократно перегоняли в вакууме ( $T_{\text{пп}}=45^\circ/53 \text{ кПа}$ ).

Кинетику полимеризации исследовали дилатометрическим методом [4] при  $60\pm0,05^\circ$ . Ошибка в определении скорости не превышала 5 %. По достижении 5%-ной конверсии мономера, полимер высаждали из бензольного раствора в гексан и сушили до постоянного веса в вакууме. Молекулярную массу определяли по уравнению [5]  $[\eta]=0,94 \cdot 10^{-4} M^{0.76}$  исходя из вискозиметрических данных (бензол,  $25\pm0,05^\circ$ ).

Источник света — ртутная лампа ПРК-2, работающая в стабилизированном режиме; ее свет фильтровали стенкой термостата и реакционного сосуда из молибденового стекла. Термостабильность ПММА определяли на дериватографе Q-1500D фирмы МОМ (Венгрия) на воздухе (навеска 50 мг, скорость нагревания 5 K/мин).

При исследовании полимеризации MMA, инициированной пероксидом бензоила, в присутствии карбазола оказалось, что зависимость начальной скорости  $w_0$  и средней степени полимеризации  $\bar{P}_n$  от концентрации карбазола в исходной смеси имеют экстремальный характер (рис. 1, а, б), причем экстремальные значения  $w_0$  и  $\bar{P}_n$  приходятся, как правило, на кратные соотношения [карбазол]<sub>0</sub> : [пероксид бензоила]<sub>0</sub>.

Экстремумы наблюдаются и на зависимости температуры максимальной скорости разложения ( $T_{\text{разл}}$ ) синтезированного ПММА (рис. 1, в), что указывает на изменение характера концевых групп макромолекул с изменением соотношения [карбазол]<sub>0</sub> : [пероксид бензоила]<sub>0</sub> [6]. Это связано, по всей видимости, с обрывом цепей на компонентах инициирую-