

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
 АКРИЛОНИТРИЛА В РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
 ПИПЕРИДИНОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО  
 СПИРТА

III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПРИВИТОГО СОПОЛИМЕРА  
 МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ—АКРИЛОНИТРИЛ

Ж. А. КАЗАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Г. САЯДЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 4 III 1975

Выяснен механизм привитой сополимеризации акрилонитрила в водных растворах с модифицированным поливиниловым спиртом (МПВС), содержащим в полимерной цепи пиперидиновые кольца. Рассчитана частота прививки, определена константа передачи цепи на полимер ( $C_p$ ).

Табл. 1, библиограф. ссылок 5.

В предыдущем сообщении [1] было показано, что при радикальной сополимеризации акрилонитрила (АН) в водных растворах с МПВС, содержащим в полимерной цепи пиперидиновые звенья происходит образование привитого сополимера.

В настоящей работе мы попытались выяснить механизм образования привитого сополимера МПВС-АН, рассчитать частоту прививки для одного конкретного случая, определить константу передачи цепи на полимер и структуру привитого сополимера.

Для изучения механизма инициирования привитой сополимеризации определяется характер функциональных групп в макромолекуле МПВС, наиболее активно участвующих в реакции полимеризации. Структурную характеристику МПВС можно сделать, исходя из литературных данных [2, 3]. МПВС, по сравнению с обычным ПВС, имеет довольно сложную структуру. Кроме гидроксильных групп, видное место занимают и кватернизованные хлористым водородом аминогруппы, имеющие полосы поглощения при  $3200 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре.

С целью определения наиболее активных в реакции с инициатором функциональных групп в макромолекуле МПВС нами проводились дополнительные исследования прививки при рН среды от 3 до 7 (постепенным варьированием NaOH). Эти опыты показали полное отсутствие образования привитого сополимера, т. е. отсутствие образования активных центров у гидроксильных групп. Полученные данные дают основание

полагать, что прививка АН на МПВС имеет место у аминогруппы пиперидинового звена.

Для доказательства этого предположения в качестве исследуемого объекта был взят циклический полидиаллилзамин (ПДАА), полученный гидролизом циклического полидиаллилцианамиды [4] в 1,5% водном растворе HCl. Полученный полимер был выделен из раствора осаждением ацетоном и сушкой в вакууме. По данным ИК спектра и элементного анализа было установлено, что часть янтрильных групп гидролизована до амида (табл.).

Водный раствор ПДАА был подвергнут сополимеризации с акрилонитрилом по [1]. Состав сополимера, определенный весовым методом и элементным анализом, приведен в таблице.

Таблица

Название образца	N, %		Состав привитого сополимера	
	найдено	вычислено	ПДАА	ПАН
Исходный ПДАА	10,5	14,5	—	—
Привитый сополимер после экстракции	—	22,6	23,8	76,2

Подтверждением предположения [1] об образовании привитого сополимера за счет замещения водорода аминогруппы пиперидиновых колец может служить также резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения при  $3200 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре.

Одной из важных характеристик привитых сополимеров является среднестатистическая частота прививки, вычисляемая по формуле

$$Q = \frac{1}{n/m} \bar{P} \quad [5]$$

где  $Q$ —расстояние между привитыми боковыми ветвями, выраженное числом элементарных звеньев АН,  $\bar{P}$ —степень полимеризации АН (в данном случае равная 628),  $n/m$ —число элементарных  $n/m$  звеньев ПАН, приходящееся на одно элементарное звено МПВС. Определенное из данных элементного анализа, равно 0,668, следовательно,  $Q=940$ . В общем случае, т. к.  $\bar{P}$  колеблется от 378 до 660,  $Q$  колеблется от 568 до 1000.

Для прививочной полимеризации важна и константа передачи цепи на полимер. Величина  $C_p$ , определенная из зависимости  $\frac{1}{\bar{X}_n}$  от  $\frac{[P]}{[M]}$  при  $70^\circ$  при постоянной концентрации АН (4 вес. %) и концентрации инициатора—персульфата аммония 1% по отношению к АН, составляет  $0,6 \cdot 10^{-4}$ .

Для определения структуры сополимеров на основе МПВС нами были изучены рентгенограммы исходного МПВС и полученных образцов с

содержанием пиперидиновых колец 14,6%, с разным содержанием ПАН при соотношениях П/М 5:5, 8:4, 5:15, снятые в камере Дебая. Рентгеноструктурный анализ привитых сополимеров показал, что упорядоченность их структуры возрастает по мере увеличения длины привитых боковых цепей. Рентгенограммы показывают, что исходный МПВС имеет аморфную структуру, а привитый сополимер—кристаллическую.

**ՊԻՊԵՐԻԴԻՆԱՑԻՆ ՕՂԱԿՆԵՐՈՎ ՄՈՌԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏԻ  
ԼՈՒՍՈՒՅԹՈՒՄ ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼԻ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ  
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ**

II. ՄՈՌԻՖԻԿԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼՍՊԻՐՏ-ԱԿՐԻԼՈՆԻՏՐԻԼ ՊԱՏՎԱՍՏՎԱԾ  
ՀԱՄԱՊՈԼԻՄԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՄԵԽԱՆԶՄԸ

ժ. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԵԼԻԱՆ և Հ. Գ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ

*Պարզաբանված է մորֆիֆիկացված պոլիվինիլսպիրտի շրային լուծույթում ակրիլոնիտրիլի պատվաստված համապոլիմերացման ռեակցիայի մեխանիզմը: Մի կոնկրետ դեպքի համար հաշվված է պատվաստման հաճախականութունը և որոշված է պոլիմերի վրա շղթայի փոխանցման հաստատունը (C<sub>p</sub>):*

**GRAFT COPOLYMERIZATION OF ACRYLONITRYLE IN SOLUTIONS  
OF POLYVINYLALCOHOL MODIFIED BY PIPERIDINE RINGS**

II. MECHANISM OF FORMATION OF MODIFIED POLYVINYL-  
ALCOHOL-ACRYLONITRYLE GRAFT COPOLYMER

Zh. A. KAZARIAN, V. H. DANIELIAN and H. G. SAYADIAN

The mechanism of graft copolymerization of acrylonitrile in water solutions of modified polyvinylalcohol has been studied.

The frequency of grafting has been calculated and the chain-transfer coefficient determined.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Ж. А. Казарян, В. А. Даниелян, А. Г. Саядян, Арм. хим. ж., 28, 618 (1975).
2. J. F. Voeks, J. Polymer. Sci., 18, 123 (1955).
3. J. Mori, J. Minoura, M. Imoto, Макромол. Chem., 24, 205 (1957).
4. С. Г. Мацюян, Г. М. Погосян, А. Д. Джагалян, А. В. Мушегян, Высокомол. соед., 5, 854 (1963).
5. Н. А. Платэ, Канд. дисс., М., 1961.