

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛО-
НИТРИЛА В РАСТВОРАХ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИПЕРИДИ-
НОВЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТАIII. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПЕРСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ

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

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 1 IV 1976

В вопросе установления механизма иницирования привитой сополимеризации методом радикальной передачи цепи на полимер решающее значение имеет исследование взаимодействия инициатора с прививаемым полимером.

В литературе [3] имеется указание о том, что первичным актом взаимодействия поливинилового спирта (ПВС) с персульфатом калия (ПК) является гомолитический распад последнего с образованием ион-радикала $SO_4^{\cdot-}$, который затем реагирует с ПВС. Состав функциональных групп в продуктах реакции не изучался, несмотря на то, что именно эти данные могут быть решающими в пользу того или иного предположения о механизме реакции. Из работы [4] по взаимодействию ПВС с ПА в водном растворе следует, что механизм реакции зависит от количественных соотношений реагентов и что в процессе возможны разные побочные реакции.

В работе [5] по привитой сополимеризации ПВС, иницированной ПА, взаимодействие полимера с инициатором не изучалось. Кроме того, в этой работе относительно возможности участия ОН групп в процессе иницирования привитой сополимеризации нет никакого указания. Поэтому наше предположение о прохождении прививки за счет подвижного водорода в α -положении ($-CH_2CH(OH)-$) [2] хотя и вероятно, но не доказано.

Кроме того, использованный нами МПВС имеет более сложную структуру, чем ПВС. Факт зависимости эффективности и даже возможности прививки от рН среды (степени кватернизации пиперидиновых аминных групп) и уменьшение интенсивности ν_{NH} полос поглощения в ИК спектрах привитых сополимеров [1, 2] привели нас к предположению о решающей роли пиперидиновых колец в иницировании привитой сополимеризации. В связи с этим мы провели исследование взаимодействия использованного нами МПВС с инициатором — персульфатом аммония.

Использовали МПВС с содержанием пиперидиновых колец 14,6% и персульфат аммония «ч. д. а.». Реакцию проводили в водном растворе с концентрацией МПВС 2% при 70° в течение 45 мин. Количество ПА изменяли от 0,1 до 10% от веса МПВС в растворе. Продукты реакции исследовали вискозиметрически (табл.).

Таблица

К-во ПА, вес. %	$[\eta]$	\bar{M}_n
0,1	0,535	182000
0,5	0,605	229000
1,0	0,405	105800
2,0	0,505	164000
4,0	—	—
7,0	—	—
10,0	—	—

* Исходный МПВС проявляет свойства полиэлектролита [6].

Из данных таблицы следует, что в ходе реакции между МПВС и ПА изменяется молекулярный вес МПВС: до 0,5 вес. % ПА молекулярный вес повышается, с дальнейшим увеличением количества ПА наблюдаются колебания молекулярного веса, а свыше 2 вес. % ПА продукты реакции становятся нерастворимыми.

При периоде от 0,5 до 1 % ПА наблюдается уменьшение молекулярного веса МПВС, свидетельствующее о том, что в ходе реакции имеет место разрыв основной молекулярной цепи МПВС. Колебания молекулярных весов и структурирование свидетельствуют о протекании параллельно идущих и конкурентных реакций деструкции-структурирования.

На основании полученных результатов нами предложен механизм иницирования привитой сополимеризации МПВС-АН, согласно которому, при использованных концентрациях персульфата прививка АН к МПВС имеет место за счет аминных водородных атомов пиперидиновых колец.

Схему реакций, приводящих к образованию привитого сополимера МПВС-АН в присутствии ПА, можно представить следующим образом:



