



что КП является функцией концентрации мономера и Со(III), но в пределах исследуемого периода почти не меняется во времени (табл. 1), несмотря на увеличение количества привитого полиакриламида с 40 до 250% по отношению к весу исходной целлюлозы. Для более детального изучения этого явления была проведена сравнительная оценка ширины молекулярно-весового распределения (МВР) образцов, полученных при различных временах полимеризации (табл. 1, образцы а, б, в). Исследование проводили методом седиментации. Кривые, полученные на центрифуге, во всех

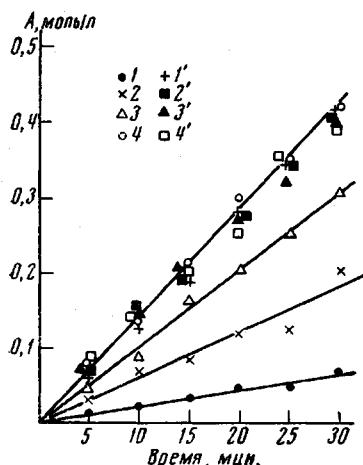


Рис. 1

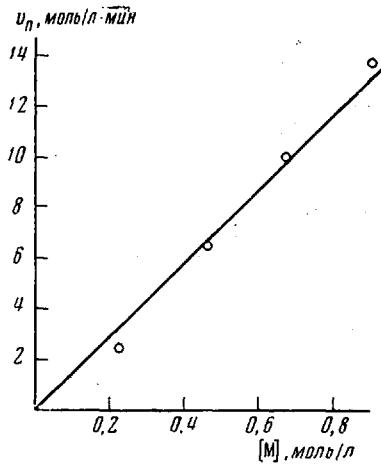


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость количества мономера, вступившего в реакцию сополимеризации ( $A$ ) от времени при  $[M]$  0,212 (1); 0,424 (2); 0,636 (3) и 0,848 моль/л (4, 1'-4') и концентрации Со(III) 1,65 (1'); 3,34 (2'); 7,5 (3'); 11,2 (4') и 5 моль/л (1-4) при 0°

Рис. 2 Зависимость  $v_p$  от  $[M]$

случаях имели симметричный вид (рис. 3), а константы седиментации, рассчитанные с учетом концентрационной зависимости [8], мало отличались друг от друга  $S_0^a = 2,90 \cdot 10^{-13}$ ,  $S_0^b = 2,90 \cdot 10^{-13}$ ,  $S_0^c = 3,06 \cdot 10^{-13}$  см/сек·дин; коэффициенты полимеризации, определенные по формуле  $S_0 = 8,17 \cdot 10^{-15} \cdot M^{0,31}$  [8], были близки к значениям, рассчитанным по характеристической вязкости (табл. 1). Полидисперсность исследуемых образцов оценивали по стандартным отклонениям  $\sigma$ , распределения по константам седиментации  $dc/ds$  [9-11]. Так как в процессе седимента-

Таблица 1

Зависимость коэффициента полимеризации \* привитых цепей от концентрации мономера, Со (III) и температуры

Время, мин.	[M] **, моль/л					[Со (III)] **, м.моль/л					Temperatura **, °C			
	0,212	0,424	0,636	0,848	1,410	1,65	3,34	5,00	7,5	11,2	0,0	2,9	6,0	9,0
5	735	1082	1100	1615	1725	2450	2100	1615	1365	1065	1655	1520	1365	1315
10	780	1200	1345	1480 <sup>a</sup>	1615	2585	2010	1480	1365	1035	1480	1565	1345	1250
15	815	1185	1305	1480	1725	—	2010	1480	1280	1035	1480	1500	1345	—
20	805	1150	1290	1480 <sup>b</sup>	1655	2570	1875	1480	1200	975	1480	1470	1355	—
25	830	1050	1420	1480	1610	2600	1950	1480	1190	975	1480	1435	—	—
30	915	1135	1410	1420 <sup>b</sup>	1610	2550	1905	1420	1175	975	1420	1312	—	—

\* КП рассчитан на основании  $[n]$ : КП, определенный методом седиментации для образцов а, б, в, равен 1460, 1460 и 1690 соответственно.

\*\* Здесь и в табл. 2 при варьировании одного из параметров остальные оставались равными:  $[M] = 0,848$  моль/л,  $[Co^{3+}] = 5,0$  м.моль/л, температура — 0°.

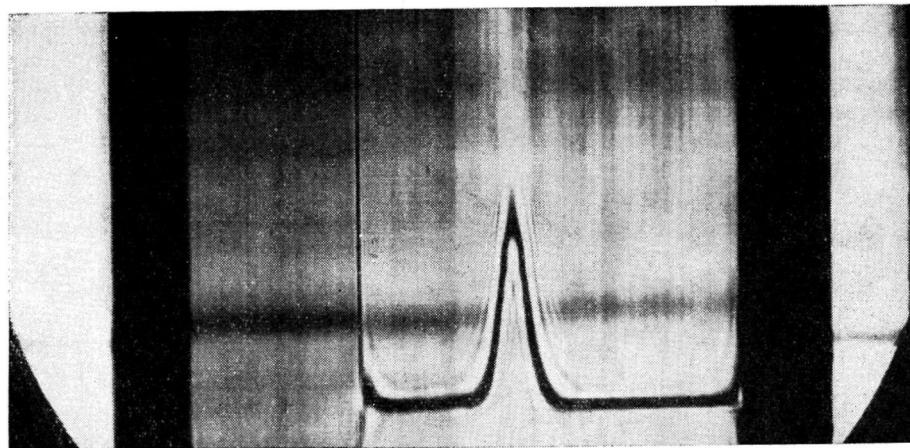


Рис. 3. Диаграмма седиментации образца б в воде при концентрации 0,267 г/дл;  $w = 50\ 000$  об/мин, время — 10 мин. (кувета с подсветкой)

ции расширение границы происходит не только за счет полидисперсности образца, но и за счет диффузии,  $\sigma_s$  определяли на основании полного стандартного отклонения  $\Delta^2$ , равного [11]

$$\Delta^2 = \Delta_D^2 + \Delta_s^2 = 2Dt_0 + x_m^2 \omega^4 t_0^2 \sigma_s^2 \quad (\text{II})$$

( $D$  — коэффициент диффузии,  $t_0$  — начальное время,  $\omega$  — угловая скорость,  $x_m$  — абсцисса максимума на диаграмме седиментации), путем построения зависимости

$$\Delta^2 / t_0 = 2D + x_m^2 \omega^4 t_0 \sigma_s^2 \quad (\text{III})$$

от  $t_0$ .  $\Delta^2$  было найдено по методу максимальной ординаты  $H_m$  и площади  $Q$ , ограниченной седиментационной кривой

$$\Delta^2 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{Q}{H_m} \right)^2 \frac{1}{K_{yb}^2}, \quad (\text{IV})$$

где  $K_{yb}$  — коэффициент увеличения оптической системы.

Как видно из рис. 4, зависимость  $\Delta^2 / t_0$  от  $t_0$  для всех исследованных образцов, в пределах погрешности опыта, выражается прямой, параллельной оси ординат  $\sigma_s = 0$ , при этом значения коэффициентов диффузии

Таблица 2

Зависимость среднего числа привитых цепей ( $n \cdot 10^4 \cdot \text{моль}/\text{л}$ ) \* от концентрации мономера, Со (III) и температуры реакции

Время, мин.	[M] **, моль/л				Со (III) **, ммоль/л					Температура **, °C			
	0,212	0,424	0,636	0,848	1,65	3,34	5,00	7,5	11,2	0,0	2,9	6,0	9,0
5	0,180	0,292	0,385	0,480	0,254	0,377	0,480	0,601	0,665	0,480	0,740	1,15	1,99
10	0,284	0,560	0,642	0,897	0,474	0,783	0,897	1,13	1,37	0,897	1,42	2,43	3,59
15	0,470	0,721	1,19	1,44	—	0,936	1,44	1,61	2,01	1,44	2,13	3,44	—
20	0,550	1,04	1,59	1,99	1,05	1,44	1,99	2,02	2,67	1,99	2,87	—	—
25	—	1,19	1,76	2,32	1,31	1,87	2,32	2,75	3,20	2,32	3,27	—	—
30	0,760	1,76	2,14	2,96	1,61	2,11	2,96	3,22	3,98	2,96	3,92	—	—
$v_{in} \cdot 10^5$ , моль/л·мин	0,266	0,507	0,753	0,960	0,525	0,723	0,933	1,10	1,32	0,928	1,33	2,30	3,65

\*  $n$  равно количеству привитого полимера, деленному на КП привитых цепей.

\*\* Как в табл. 1.

$(3-4) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}^2$ , найденные из отрезков, отсекаемых на оси ординат, совпадали с данными независимых измерений [8].

Полученные результаты свидетельствовали об очень узком МВР цепей полиакриламида, привитых на целлюлозу и об отсутствии изменений в полидисперсности образцов со временем реакции.

Узкое МВР привитого полиакриламида позволило рассчитать, с использованием данных о количестве привитого полимера и его КП, среднюю скорость инициирования привитой сополимеризации  $v_{\text{ин}}$ , которая равна изменению числа привитых цепей в единицу времени (табл. 2). Было показано, что  $v_{\text{ин}}$  является функцией концентрации не только Co(III), но и мономера.

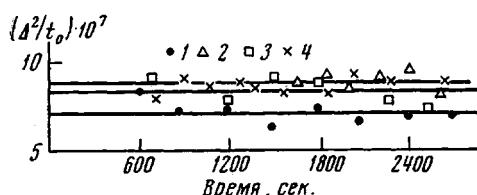


Рис. 4

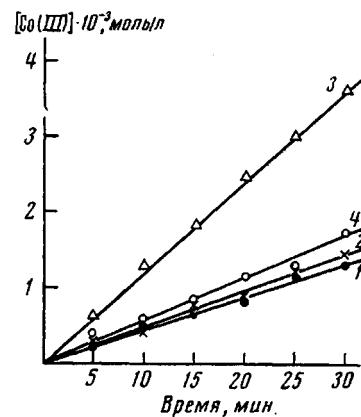


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $\Delta^2 / t_0$  от  $t_0$  образцов а (1), б (2), в (3) и полиакриламида (4)

Рис. 5. Расход Co(III) на взаимодействие с водой (1), раствором акриламида в воде (2), целлюлозой в водной среде (3) и на привитую сополимеризацию (4) при  $0^\circ$ ,  $[M] = 0,848 \text{ моль/л}$  (2, 4),  $[\text{Co(III)}]_{\text{нат}} = 5 \text{ ммоль/л}$

Изучение скорости взаимодействия Co(III) с целлюлозой в отсутствие мономера и расхода его в процессе привитой сополимеризации (рис. 5) показало, что окисление целлюлозы Co(III) в чистом виде протекает со значительной скоростью  $v_{\text{ок}}$  и является реакцией второго порядка по Co(III) ( $v_{\text{ок}} = 3,62 [\text{Co(III)}]^{1,96}$  моль/л·мин), присутствие же мономера значительно замедляет этот процесс и снижает порядок реакции по Co(III).

Это, по-видимому, связано с тем, что без мономера гибель целлюлозных радикалов обусловлена окислением их Co(III) [12]; в процессе же привитой сополимеризации образующиеся радикалы вступают в реакцию с мономером.

Изучение действия Co(III) на воду и акриламид в отсутствие целлюлозы показало, что параллельно с реакцией инициирования привитой полимеризации могут протекать и побочные процессы окисления воды и мономера (рис. 5).

Количество гомополимера, образующегося в процессе прививки, как за счет побочных реакций, так и за счет передачи цепи на мономер, составляло 10–20% от веса мономера, вступившего в реакцию (табл. 3). КП и полидисперсность его были близки к соответствующим характеристикам привитого полимера (табл. 3, рис. 4).

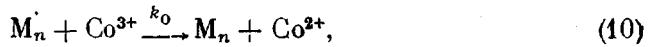
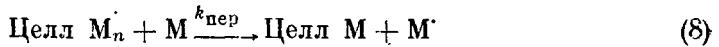
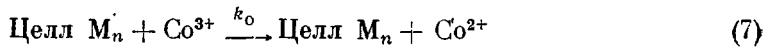
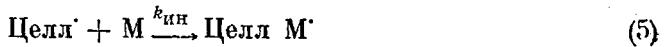
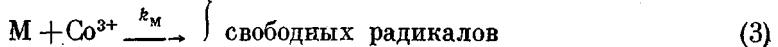
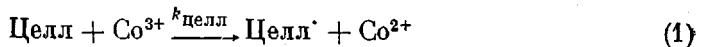
Таблица 3  
Образование гомополимера \*

Время реакции, мин.	Выход полимера к коли- честву взятого мономера, %			КП гомополи- мера
	об- щего	привитого	гомополи- мера	
5	12,3	9,0	3,3	—
10	20,6	15,7	4,9	1450
15	30,9	25,3	5,6	1275
20	39,9	35,0	4,9	1420 **
25	47,3	40,8	6,5	1490
30	57,2	49,9	7,3	1420

\*  $[M] = 0,848 \text{ моль/л}$ , Co(III) — 5,0 ммоль/л,  $0^\circ$ .

\*\* Получена кривая седиментации — МВР подобно МВР привитого полимера.

На основании полученных данных, реакции, протекающие при привитой полимеризации акриламида (М) на целлюлозу (Целл) в присутствии солей Co(III) можно выразить следующей схемой:



где (1) — реакция окисления целлюлозы Co(III), приводящая к возникновению центров привитой полимеризации, (2) — (4) — побочные реакции окисления воды, мономера и целлюлозных радикалов, (5) — (7) — реакции инициирования, роста и обрыва привитых полимерных цепей, (8) — (10) — реакции инициирования, роста и обрыва гомополимера соответственно.

При составлении схемы считали, что  $k_p$  в реакциях (6) и (9) и  $k_o$  в реакциях (7) и (10) будут равны, так как значения КП и МВР привитых цепей и гомополимера близки (табл. 1, 3 и рис. 4), а также предполагали, что агентом обрыва являются ионы Co(III), аналогично ионам железа при полимеризации акриламида в присутствии Fe(III) [13].

Принимая квазистационарность процесса относительно всех свободных радикалов, при суммировании выражений для  $d[\text{Целл}^\cdot]/dt$ ,  $d[\text{Целл M}_n^\cdot]/dt$  и  $d[\text{M}_n^\cdot]/dt$  приходим к следующему равенству:

$$\begin{aligned} & k_{\text{Целл}}[\text{Целл}][\text{Co(III)}] - k_o'[\text{Целл}^\cdot][\text{Co(III)}] - \\ & - k_o[\text{Co(III)}] \sum [\text{Целл M}_n^\cdot] + k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}][\text{Co(III)}] + k_{\text{M}}[\text{M}][\text{Co(III)}] - \\ & - k_o[\text{Co(III)}] \sum [\text{M}_n^\cdot] = 0, \end{aligned} \quad (V)$$

где  $[\text{Целл}]$  — эффективная концентрация целлюлозы, участвующей в реакции, пропорциональная ее весу.

Пренебрегая членом  $k_o'[\text{Целл}^\cdot][\text{Co(III)}]$  по сравнению с  $k_o[\text{Co(III)}] \cdot \Sigma [\text{Целл M}_n^\cdot]$ , после сокращения на  $[\text{Co(III)}]$  получаем

$$[\text{Целл M}_n^\cdot] + [\text{M}_n^\cdot] = \frac{k_{\text{Целл}}[\text{Целл}] + k[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{M}}[\text{M}]}{k_o}, \quad (VI)$$

откуда общая скорость полимеризации будет равна

$$\begin{aligned} v = k_p[\text{M}]([\text{Целл M}_n^\cdot] + [\text{M}_n^\cdot]) &= \frac{k_p[\text{M}]k_{\text{Целл}}[\text{Целл}]}{k_o} + \\ & + \frac{k_p[\text{M}](k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_{\text{M}}[\text{M}])}{k_o} \end{aligned} \quad (VII)$$

Первый член соответствует скорости образования привитого сополимера, а второй — гомополимера.

Уравнение (VII), выведенное на основании реакций (1) — (10), хорошо согласуется с экспериментальными данными (рис. 1, 2, уравнение (I)) и объясняет, почему скорость привитой сополимеризации, пропорциональная  $[M]$ , не зависит от концентрации Co(III). Соответствие экспериментальных данных уравнению (VII) подтверждает роль Co(III) не только как инициатора реакции, но и агента обрыва растущих цепей.

Скорость инициирования привитой сополимеризации, согласно приведенной схеме, определяется двумя конкурирующими реакциями: взаимодействием целлюлозных радикалов с мономером (реакция (5)) и окисления их Co(III) (реакция (4)). При квазистационарности про-

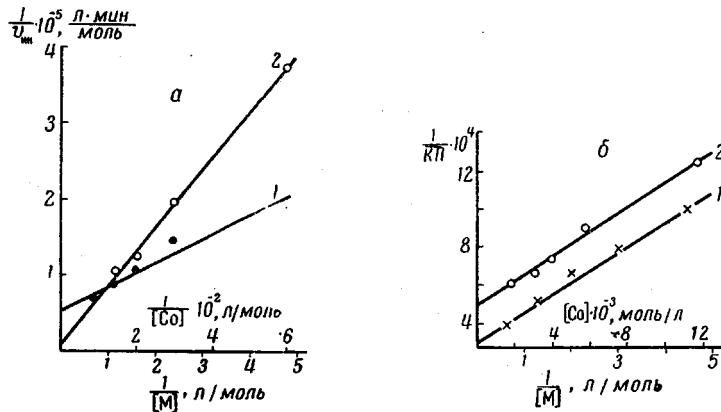


Рис. 6. Зависимость  $1 / v_{ин}$  (а) и  $1 / KП$  (б) от  $1 / [Co(III)]$  (1, а) и  $[Co(III)]$  (2, б)

цесса относительно  $[Целл^{\cdot}]$  скорость инициирования привитой сополимеризации выражается уравнением

$$v_{ин} = k_{ин}[Целл^{\cdot}][M] = k_{ин}[M] \frac{k_{Целл}[Целл^{\cdot}][Co(III)]}{k_o'[Co(III)] + k_{ин}[M]}, \quad (VIII),$$

откуда становится понятной зависимость  $v_{ин}$  от концентрации как Co(III), так и мономера (табл. 2).

Построение

$$\frac{1}{v_{ин}} = \frac{1}{k_{Целл}[Целл^{\cdot}][Co(III)]} + \frac{k_o'}{k_{ин}[M]k_{Целл}[Целл^{\cdot}]} \quad (IX)$$

от  $1 / [Co(III)]$  и  $1 / [M]$  (рис. 6, а) дает возможность оценить отношение констант  $k_{ин}$  и  $k_o'$ , равное  $(2,5 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$ . Концентрацию мономера при привитой сополимеризации варьировали в пределах 0,2—1,4 моль/л, а Co(III) — 1,6—11,2 ммоль/л, поэтому скорости реакций (4) и (5) в процессе привитой полимеризации были одного порядка.

Исходя из реакций (6)—(10), выражение для среднего коэффициента полимеризации привитых цепей имеет следующий вид:

$$\overline{KП} = \frac{k_p[M][Целл M_n^{\cdot}]}{k_o[Co(III)][Целл M_n^{\cdot}] + k_{нep}[M][Целл M_n^{\cdot}]} \quad (X)$$

и

$$\frac{1}{\overline{KП}} = \frac{k_o[Co(III)]}{k_p[M]} + \frac{k_{нep}}{k_p} \quad (XI)$$

Построение зависимости  $1 / \text{КП}$  от  $[\text{Co}^{3+}]$  и  $1 / [\text{M}]$  по экспериментальным данным табл. 1 (рис. 6, б) позволило определить  $k_p / k_o$  и  $k_{\text{пер}} / k_p (c_m)$  равные  $(0,243 \pm 0,060) \cdot 10^2$  и  $(3,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$  соответственно.

По данным о полимеризации акриламида в водной среде [13—17], при  $\text{pH} = 1$  величина  $k_p$  равна 18 000 [15]. Считая, что в нашем случае она будет близка к этой величине,  $k_o$  за счет взаимодействия свободных радикалов с  $\text{Co(III)}$  может быть порядка  $7,4 \cdot 10^2$ .

На основании температурных зависимостей скорости окисления целлюлозы  $\text{Co(III)}$ , скорости привитой сополимеризации и скорости образования центров полимеризации (табл. 2) были найдены энергии активации этих процессов. Они равны 22,2, 22,0 и 22,3 ккал/моль соответственно. Близкие значения энергии активации этих реакций показывают, что стадией, определяющей скорость привитой сополимеризации, является окисление целлюлозы солями  $\text{Co(III)}$ .

Таким образом, при изучении привитой сополимеризации акриламида на целлюлозу посредством солей  $\text{Co(III)}$ , несмотря на гетерогенный характер реакции, процесс хорошо описывается кинетическими уравнениями, соответствующими реакциям (1) — (10).

## Выводы

1. Изучена кинетика привитой сополимеризации акриламида на целлюлозу посредством солей  $\text{Co(III)}$ . Показано, что соли  $\text{Co(III)}$  играют роль как инициатора привитой сополимеризации за счет окисления целлюлозы, так и агента обрыва привитых цепей за счет взаимодействия со свободными радикалами.

2. Определены отношения констант скорости инициирования привитой сополимеризации к скорости окисления целлюлозных радикалов  $\text{Co(III)}$ , отношения скорости роста полимерной цепи к скорости ее обрыва  $\text{Co(III)}$ , а также константа передачи цепи на мономер. Показано, что суммарная скорость процесса определяется скоростью взаимодействия  $\text{Co(III)}$  с целлюлозой.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. Waters, Progr. Organ. Chem., 5, 1, 1961.
2. В. И. Курлянкина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина, Высокомолек. соед., **B11**, 117, 1969.
3. В. И. Курлянкина, В. А. Молотков, О. П. Козьмина, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 289.
4. З. М. Ризов, К. И. Рубинчик, Лабораторные работы по химии и технологии искусственных волокон, 1940.
5. L. Heimo, H. Sihlola, Paperi ja puu, **47**, 369, 1965.
6. B. Baysal, G. A. Adler, D. Balantine, A. Glipus, J. Polymer Sci., **B1**, 257, 1963.
7. G. Davies, K. O. Watkins, J. Phys. Chem., **74**, 3388, 1970.
8. W. Scholtan, Makromolek. Chem., **14**, 169, 1954.
9. С. Е. Бреслер, В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. А. Финогенов, Докл. АН СССР, **87**, 961, 1952.
10. С. Я. Фрэнкель, Успехи физ. н., **53**, 161, 1954.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 10, 1962; **6**, 69, 1964.
12. В. И. Курлянкина, Н. В. Сарана, О. П. Козьмина, Ж. общ. химии, **41**, 1315, 1971.
13. E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, Trans. Faraday Soc., **53**, 476, 489, 1957.
14. F. S. Dainton, M. Tardoff, Trans. Faraday Soc., **53**, 499, 1957.
15. D. J. Currie, F. S. Dainton, W. S. Watt, Polymer, **6**, 451, 1965.
16. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохин, Докл. АН СССР, **179**, 374, 1968.
17. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, И. А. Розанова, Высокомолек. соед., **B10**, 754, 1968.

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF GRAFT  
COPOLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH CELLULOSE  
IN THE PRESENCE OF TRIVALENT COBALT SALTS

*V. A. Molotkov, V. I. Kurlyankina, S. I. Klentz*

Summary

The kinetics of grafting of acrylamide onto cellulose by Co(III) salts have been studied. It is shown that Co(III) salts act both as initiator of graft polymerization through oxidation of cellulose and as a chain termination agent through interaction with free radicals. As the result, the process rate is directly proportional to monomer concentration and does not depend on that of Co(III):  $v_p = 1.54 \times 10^{-2} [M]$  mole/l. min. The main parameters of the process are as follows: the ratio of the constants of the initiation rate of graft polymerization to the oxidation rate of cellulose radicals by Co(III) is  $(2.5 \pm 1.5) \times 10^{-3}$ ; that of the propagation rate to the rate of termination by Co(III)  $= (0.24 \pm 0.06) \times 10^2$ ; the constant of the chain transfer to monomer  $= (3.9 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ ; the activation energy of the initiation reaction of graft polymerization  $= 22.3$  Kcal/mole; the activation energy of the overall process of graft polymerization  $= 22.0$  Kcal/mole. The copolymer formed has a narrow molecular weight distribution of grafted chains.

---