

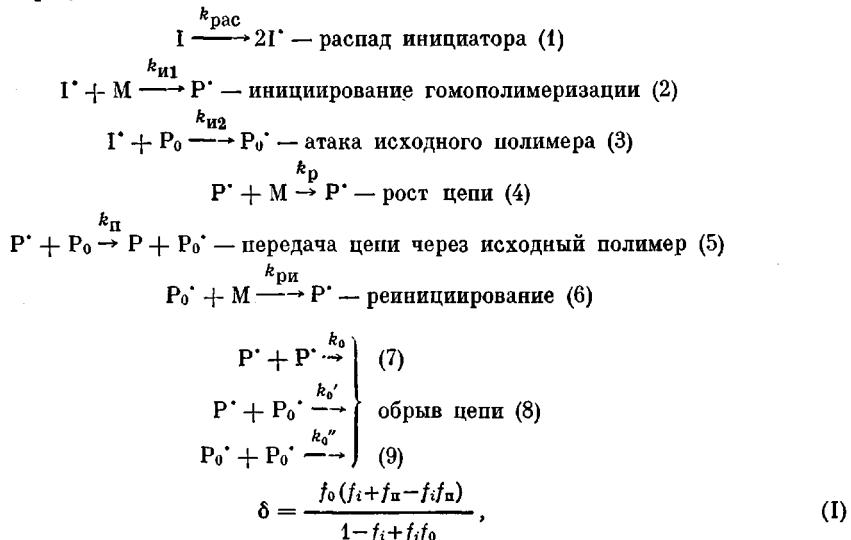
О ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗОЙ

Ад. А. Берлин, Э. И. Курятников

Прививка винильных мономеров к карбоксиметилцеллюзке (КМЦ) и к другим водорастворимым полимерам позволяет получать продукты в виде однородных стабильных водных дисперсий, которые могут быть непосредственно использованы в качестве связующих пигментных концентратов [1], пленкообразователей [2], стабилизаторов бурильных жидкостей [3] и для других назначений.

При исследовании привитой сополимеризации, как правило, наблюдают снижение скорости процесса по сравнению с гомополимеризацией при росте концентрации исходного полимера [4–6], что объясняют участием последнего в реакциях (3) и (5).

Векс [7] вывел уравнение (I) для эффективности прививки δ , исходя из следующей схемы процесса:



где f_0 — доля реакции реинициирования (6) в суммарном процессе превращения радикалов P_0^{\cdot}

$$f_0 = k_{\text{реи}}[M]/(k_{\text{реи}}[M] + k_0'[P'] + k_0''[P_0^{\cdot}]), \tag{II}$$

f_i — доля процесса (3) в реакциях превращения радикалов I^{\cdot}

$$f_i = k_{i2}[P_0]/(k_{i2}[P_0] + k_{i1}[M]) \tag{III}$$

f_{Π} — доля реакции передачи цепи через исходный полимер (5) в суммарном процессе превращения радикалов P^{\cdot}

$$f_{\Pi} = k_{\Pi}[P_0]/(k_{\Pi}[P_0] + k_p[M] + k_0[P^{\cdot}] + k_0'[P_0^{\cdot}]), \tag{IV}$$

где I — инициатор, M — мономер, P_0 — исходный полимер.

Подвижность макрорадикалов P^{\cdot} намного ниже, чем радикалов инициатора I^{\cdot} . Кроме того, при прививке винильных мономеров к водорастворимым полимерам растущие полимерные радикалы P^{\cdot} не растворимы в воде, что затрудняет их взаимодействие с исходным полимером. В то же время атака последнего более подвижными радикалами I^{\cdot} облегчается, особенно при использовании водорастворимых инициаторов, находящихся с исходным полимером в одной фазе. Полагая в соответствии с этим, что реакция

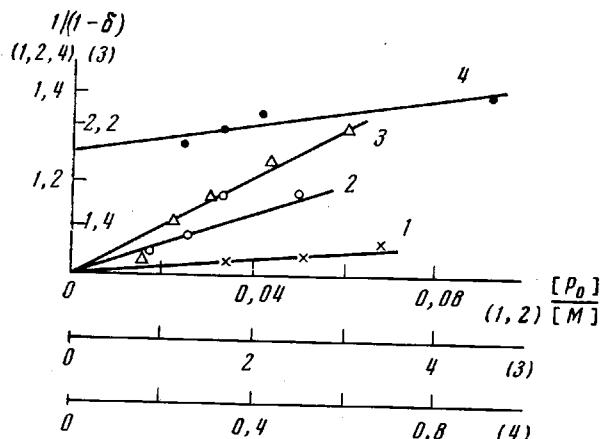
(5) не играет существенной роли в процессе прививки, т. е. $f_n \approx 0$, получим из уравнения (I) выражение

$$\delta = f_i f_0 / (1 - f_i + f_i f_0), \quad (V)$$

которое можно преобразовать с помощью уравнения (III) в следующее:

$$\frac{1}{1 - \delta} = 1 + f_0 \frac{k_{n2}}{k_{n1}} \frac{[P_0]}{[M]} \quad (VI)$$

Как видно из рисунка (кривая 3), при прививке винилацетата к поливиниловому спирту в соответствии с уравнением (VI) наблюдается линейная зависимость $1/(1-\delta)$ от $[P_0]/[M]$, с отрезком, отсекаемым на оси



Зависимость $1/(1-\delta)$ от $[P_0]/[M]$ для привитой сополимеризации стирола с натуральным каучуком [6] (1, 2) (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты (1) и перекись бензоила (2)); винилацетата с поливиниловым спиртом [9] (3) и метилакрилата с КМЦ (4)

ординат, равным единице. Такой же характер имеет указанная зависимость для привитой сополимеризации стирола с натуральным каучуком (кривые 1, 2).

Исследуя прививку мономеров, например метилакрилата, к КМЦ при инициировании персульфатом, мы обнаружили, что скорость процесса не только не снижается по сравнению с гомополимеризацией, а даже несколько возрастает.

Это явление может быть объяснено тем, что в нашей системе возникает возможность инициирования процесса за счет прямого взаимодействия водорастворимых инициатора и исходного полимера



подобно тому, как протекает взаимодействие персульфата с метанолом [8]. Такой процесс может быть энергетически выгоднее, чем чисто термический распад инициатора, так как затрата энергии на разрыв связей частично компенсируется экзотермическим процессом образования новой связи. Действительно, эффективная энергия активации привитой сополимеризации метилакрилата с КМЦ ($11,0 \pm 0,5$ ккал/моль) оказалась ниже, чем в случае гомополимеризации метилакрилата ($15,0 \pm 0,3$ ккал/моль).

Если доля процесса прямого взаимодействия инициатора с исходным полимером (10) во всех реакциях превращения инициатора

$$f_I = k' [P_0] / (k' [P_0] + k_{расп}), \quad (VII)$$

то выражение (V) можно преобразовать в следующее:

$$\delta = \frac{(f_i + f_i) f_0}{1 - f_i + (f_i + f_i) f_0}, \quad (\text{VIII})$$

где $(f_i + f_i) f_0$ — доля образующихся по реакциям (3) и (10) радикалов P_0^+ , которые взаимодействуют с мономером по реакции (6) с образованием привитого сополимера *, $(1 - f_i)$ — доля радикалов инициатора, реагирующих с мономером по реакции (2) с образованием гомополимера.

Из выражений (VIII) и (III) можно получить следующее уравнение:

$$\frac{1}{1 - \delta} = (1 + f_i f_0) + (1 + f_i) f_0 \frac{k_{ii2}}{k_{ii1}} \frac{[P_0]}{[M]} \quad (\text{IX})$$

Если прямое взаимодействие инициатора с исходным полимером (10) не имеет места, т. е. $f_i = 0$, уравнение (IX) превращается в выражение (VI). Если же реакция (10) вносит определенный вклад в процесс инициирования полимеризации, то $f_i > 0$, и в соответствии с уравнением (IX) должна наблюдаться линейная зависимость $1/(1 - \delta)$ от $[P_0]/[M]$ с отрезком больше единицы, отсекаемым на оси ординат. В общем случае $0 \leq f_i < 1$.

Как видно из рисунка, в случае привитой сополимеризации метилакрилата с КМЦ, инициированной персульфатом аммония в водном растворе, кривая 4 отсекает на оси ординат отрезок, равный 1,26, т. е. $f_i f_0 = 0,26$. Следовательно, реакция (10) вносит заметный вклад в инициирование процесса.

Если в первом приближении принять [7], что $k_{pi}[M] \gg k_0'[P'] + k_0''[P_0^+]$, то $f_0 \approx 1$ и уравнение (IX) упрощается

$$\frac{1}{1 - \delta} = (1 + f_i) + (1 + f_i) \frac{k_{ii2}}{k_{ii1}} \frac{[P_0]}{[M]} \quad (\text{X})$$

Из уравнения (X) можно по зависимости $1/(1 - \delta)$ от $[P_0]/[M]$ найти f_i и отношение констант k_{ii2}/k_{ii1} .

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
14 X 1972

ЛИТЕРАТУРА

- Я. П. Беркман, Ад. А. Берлин, М. Л. Шевченко, С. И. Трахтенберг, Л. М. Шутер, Авт. свид. 228840, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 32.
- Ад. А. Берлин, Я. П. Беркман, Химия и химич. технол., 10, 1047, 1967.
- Э. И. Курятников, Ад. А. Берлин, Л. М. Шутер, Р. В. Визгерт, З. Ф. Фоменко, А. И. Золотарева, В. А. Калентьев, Авт. свид. 305251, 1971; Бюлл. изобретений, 1971, № 18.
- Г. С. Колесников, И. А. Ханукаева, Высокомолек. соед., A10, 545, 1968.
- В. А. Даниелян, Высокомолек. соед., A10, 235, 1968.
- Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, Makromolek. Chem., 24, 205, 1957.
- J. F. Voeks, J. Polymer Sci., 18, 205, 1955.
- P. D. Bartlett, J. D. Cotman, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1419, 1949.
- С. Г. Никитина, М. Э. Розенберг, С. Г. Любецкий, Высокомолек. соед., B11, 685, 1969.

* Без учета образования привитого сополимера по реакции (8) за счет рекомбинации радикалов P_0^+ и P' , отличающихся растворимостью в воде.