

УДК 541.64:547.458.82

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИВИВКИ МЕТИЛАКРИЛАТА
НА ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗУ**

Кисленко В. Н., Берлин Ад. А.

Исследовано влияние условий привитой полимеризации метилакрилата к оксиэтилцеллюзне на физико-химические показатели привитых сополимеров. Образование привитых сополимеров подтверждено методом ИК-спектроскопии. На основании зависимости эффективности прививки от концентрации оксиэтилцеллюзы и мономера, а также кинетики разложения персульфата в присутствии оксиэтилцеллюзы, иминоксильного радикала и мономера сделан вывод о роли реакций с участием инициатора и его радикалов в процессе привитой полимеризации.

В результате привитой полимеризации виниловых мономеров на оксиэтилцеллюзу (ОЭЦ) образуются продукты, которые могут быть непосредственно использованы, например, в качестве пленкообразователей [1], флокулянтов каолиновой сuspензии [2], волокнообразующих [3], ионообменных материалов [4] и др. Однако систематические исследования привитой полимеризации на ОЭЦ в литературе не описаны.

Задача данной работы состояла в изучении влияния условий привитой полимеризации метилакрилата (МА) к ОЭЦ на конверсию мономера, степень и эффективность прививки и на молекулярную массу полиакрилатных цепей \bar{M}_n , с целью получения продуктов в виде стабильных водных дисперсий, обладающих повышенной эмульгирующей способностью по сравнению с исходной ОЭЦ¹.

Использовали ОЭЦ с содержанием окиси этилена 34% и степенью полимеризации 812. В качестве мономера использовали МА, который позволяет получать дифильные привитые сополимеры полиметилакрилата (ПМА) с ОЭЦ и изменять в широких пределах их гидрофильно-липофильный баланс гидролизом привитых полиакрилатных цепей. МА очищали от ингибитора по известной методике [6]. В качестве инициатора использовали персульфат аммония, перекристаллизованный дважды из воды.

Известно, что на процесс привитой полимеризации оказывает влияние ряд факторов, прежде всего температурный режим, концентрация инициатора I и соотношение между мономером и исходным полимером. Исследовали влияние этих факторов на указанные выше физико-химические свойства привитых сополимеризатов по методикам, приведенным ранее [7].

Для получения дисперсий привитых сополимеризатов полимеризацию акриловых мономеров проводили в 2%-ном растворе ОЭЦ при pH 8.

Как видно из табл. 1, с повышением температуры конверсия мономера несколько увеличивается, а степень и эффективность прививки и молекулярная масса полиакрилатных цепей уменьшаются. Таков же характер

¹ Степень и эффективность прививки — количество привитого полиакрилата в процентах к массе исходного полимера и заполимеризованного мономера соответственно. Как показано в работе [5], при привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым полисахаридам молекулярная масса привитых цепей близка к молекулярной массе одновременно образующегося гомополимера, поэтому определяли молекулярную массу акрилатного гомополимера.

Таблица 1

Влияние температурного режима и соотношения между реагентами при привитой полимеризации МА к ОЭЦ на физико-химические показатели продуктов *

МА : ОЭЦ (по массе)	[I], % от массы ОЭЦ	T°	Конверсия мономера, %	Степень прививки, %	Эффектив- ность при- шивки, %	$\overline{M}_v \cdot 10^{-4}$
2,0	10	30	93,5	160	85	2,43
2,0	10	40	93,6	151	81	2,28
2,0	10	50	94,7	124	65	2,00
2,0	10	60	94,4	118	62	1,66
2,0	10	70	96,0	114	60	1,39
2,0	2,5	60	87,6	173	99	—
2,0	5	60	91,0	137	76	1,66
2,0	10	60	94,4	118	62	1,47
2,0	20	60	95,1	89	47	1,33
2,0	10	60	94,4	118	62	1,66
3,0	10	60	95,5	112	39	2,86
4,0	10	60	96,9	124	32	3,94
6,0	10	60	97,3	136	23	4,75

* Инициатор и часть мономера вводится в соотношении МА : ОЭЦ = 1,0 при указанной температуре, остальное количество мономера вводится в полимеризующуюся дисперсию.

Таблица 2

Влияние условий привитой полимеризации МА к ОЭЦ на физико-химические показатели продуктов

(Соотношение реагентов МА : ОЭЦ = 3; концентрация инициатора 10% от массы ОЭЦ; T = 70°)

Опыт, №	Конверсия, %	Степень прививки, %	Эффективность прививки, %	Режим введения реагентов
1 *	94,6	55	19	Загрузка мономера и инициатора при 70°
2 **	87,6	51	20	То же
3 **	88,7	68	25	Загрузка $1/2$ части мономера при 70°, а остального количества МА в полимеризующуюся дисперсию
4 **	89,1	116	43	Загрузка $1/6$ части мономера при 70°, а остального количества МА в полимеризующуюся дисперсию
5 **	98,7	193	65	Загрузка мономера после обработки ОЭЦ инициатором в течение 3 мин

* Проведение процесса без перемешивания полимеризующейся массы.

** Проведение процесса с перемешиванием полимеризующейся массы.

изменения этих показателей с увеличением концентрации инициатора. Такая зависимость молекулярной массы от температуры и концентрации инициатора характерна для радикальной полимеризации.

Увеличение соотношения мономер : ОЭЦ приводит к значительному возрастанию конверсии мономера, степени прививки и молекулярной массы ПМА. Наблюдаемое при этом снижение эффективности прививки свидетельствует о преобладании процесса гомополимеризации с увеличением концентрации мономера.

Кроме указанных выше факторов на физико-химические показатели продуктов могут оказывать влияние также режим перемешивания и последовательность загрузки мономера и инициатора в реакционную смесь.

Как видно из табл. 2, при осуществлении процесса с перемешиванием полимеризующейся массы несколько уменьшается конверсия мономера

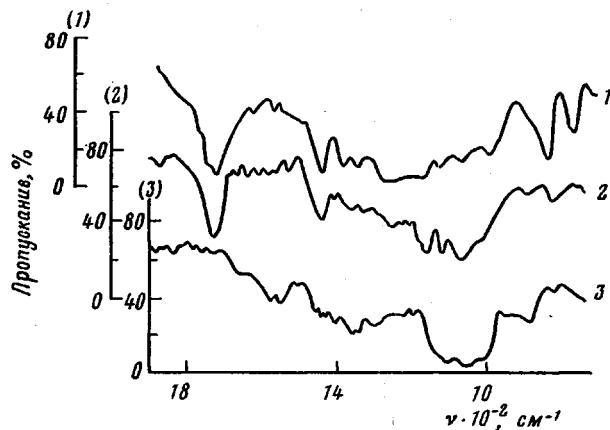


Рис. 1. ИК-спектры полиметилакрилата (1), привитого сополимера ПМА с ОЭЦ (2) и оксиэтилцеллюлозы (3)

и практически не изменяются степень и эффективность прививки. В то же время значительное влияние на эти показатели оказывает порядок введения реагентов: загрузка инициатора и части мономера при 70° и постепенное введение остального количества мономера в полимеризующуюся дисперсию при той же температуре. С уменьшением доли мономера, введенного в начальный период, степень и эффективность прививки значительно увеличиваются (табл. 2). К увеличению этих показателей также приводит предварительная обработка ОЭЦ персульфатом, по-видимому, в результате прививки мономера за счет разложения групп перекисного типа ОЭЦ, образующихся при ее взаимодействии с персульфатом аммония. Это предположение подтверждается тем, что в обработанной персульфатом ОЭЦ было обнаружено 0,06% активного кислорода (иодометрически после переосаждения ОЭЦ ацетоном из воды и промывки до отрицательной реакции на сульфат-ионы).

Для сопоставления эмульгирующей способности привитого сополимеризата и исходной ОЭЦ измеряли продолжительность полурасслоения эмульсии дихлорэтана в 1%-ном водном растворе соответствующего полимера (объемное соотношение 1 : 1), образующейся путем перемешивания компонентов в течение 30 мин. Если продолжительность полурасслоения эмульсии в присутствии ОЭЦ составляет 400 и 220 с при 20 и 70° соответственно, то для привитого сополимеризата эта величина превышает 10⁴ с при 20 и 70°. Таким образом, эмульгирующая способность привитых сополимеризатов намного выше, чем исходного эфира целлюлозы.

Образование привитых сополимеров ПМА с ОЭЦ подтверждено ИК-спектрами.

ПМА, ОЭЦ и привитой сополимер ПМА с ОЭЦ исследовали в виде пленок на спектрофотометре ИКС-14 в диапазоне 700–1900 см⁻¹.

ПМА, полученный эмульсионной полимеризацией, выделяли осаждением серной кислотой и дважды переосаждали гексаном из его раствора в бензоле. Привитой сополимер ПМА с ОЭЦ готовили следующим образом. Воздушно-сухой продукт, полученный полимеризацией МА в растворе ОЭЦ, экстрагировали в аппарате Сокслетта ацетоном до постоянной массы (~60 ч), а затем водой до отрицательной реакции на полисахарид по Молишу.

ИК-спектры ОЭЦ и ПМА (рис. 1) хорошо согласуются с лит. данными [8, 9]. На спектрах привитых сополимеров присутствуют полосы поглощения, характерные для ОЭЦ (1068 и 1026 см⁻¹ — скелетные валентные колебания групп С—О [10], 885 см⁻¹ — деформационные колебания

С – Н-оксиэтильных групп [9]), а также для полиакрилатных цепей (1732 см^{-1} – валентные колебания С = О-группы [9], 826 см^{-1} – характерная для ПМА полоса [9]; 1160 , 1198 и 1256 см^{-1} – три полосы валентных колебаний групп С – О ПМА [9]). Это подтверждает вероятность образования химической связи между ПМА и ОЭЦ в исследованных привитых сополимерах.

Исходя из общепринятой схемы привитой полимеризации [11], в работе [12] получено выражение для эффективности прививки δ мономеров

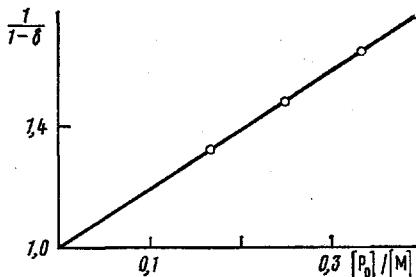


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $1/(1-\delta)$ от концентрации исходного полимера и мономера для привитой полимеризации метилакрилата к ОЭЦ

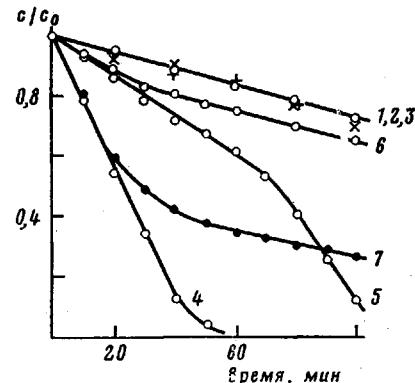


Рис. 3

Рис. 3. Изменение содержания персульфата во времени при 70° : 1 – в водном растворе, 2 – в водном растворе с $0,56$ моль/л акриламида, 3 – в 2%-ном растворе ОЭЦ с $0,56$ моль/л акриламида, 4 – в 2%-ном растворе ОЭЦ; 5 – в 2%-ном растворе ОЭЦ с $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТО, 6 – в водном растворе с $6,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л ТО и 7 – в 2%-ном растворе ОЭЦ при введении $0,56$ моль/л акриламида через 20 мин

на водорастворимые полимеры

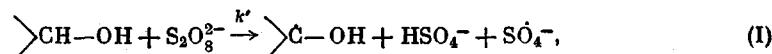
$$1/(1-\delta) = (1+f_1) + (1+f_1) \frac{k_{n2}}{k_{n1}} \frac{[P_0]}{[M]}, \quad (1)$$

где

$$f_1 = k'[P_0]/(k'[P_0] + k_p), \quad (2)$$

$[P_0]$ и $[M]$ – концентрация исходного полимера и мономера, k_{n1} и k_{n2} – константы скорости взаимодействия радикала инициатора с мономером и исходным полимером, k_p и k' – константы скорости реакций распада инициатора и его взаимодействия с исходным полимером соответственно.

Как видно из рис. 2, при прививке МА к ОЭЦ, в соответствии с уравнением (1), наблюдается линейная зависимость эффективности прививки от $[P_0]/[M]$, причем отрезок, отсекаемый на оси ординат, близок к 1, т. е. $f_1 \approx 0$. Из этого можно заключить, что в процессе прививки МА на ОЭЦ реакция взаимодействия инициатора с исходным полимером (I) не играет существенной роли [12]



где $\text{CH}-\text{OH}$ – фрагмент структуры ОЭЦ. По тангенсу угла наклона прямой найдено отношение констант k_{n2}/k_{n1} , равное 5,43.

Для выяснения влияния реакций с участием инициатора и его радикалов на процесс привитой сополимеризации была исследована кинетика разложения персульфата аммония в условиях процесса (рис. 3).

Разложение персульфата аммония проводили в фосфатном буфере с pH 7,8 в атмосфере азота, очищенного от кислорода, так как имеются указания, что кислород оказывает влияние на реакцию разложения персульфата [13]. Полноту очистки системы от кислорода контролировали методом ГЖХ на молекулярных ситах 5А по исчезновению пика кислорода на хроматограмме (хроматограф ЛХМ-8МД, колонка 2 м, газ-носитель гелий, 30 мл/мин, температура колонки 50°, детектор – катарометр).

Как видно из рис. 3, разложение персульфата аммония в присутствии ОЭЦ (кривая 4) происходит намного быстрее разложения персульфата в водном растворе (кривая 1). Это можно объяснить тем, что в первом случае кроме мономолекулярного разложения инициатора возможен индуцированный распад персульфата



Это подтверждается появлением карбонильных групп в ОЭЦ после обработки персульфатом (по ИК-спектральным данным и результатам химического анализа методом оксимилирования [14]), а также разложением персульфата в присутствии стабильного иминоксильного радикала (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида) (ТО) (кривая 6). В этом случае на начальной стадии процесса скорость распада персульфата выше скорости его разложения в водном растворе (кривая 1) вследствие индуцированного распада персульфата под действием иминоксильного радикала. Однако скорость распада персульфата аммония в присутствии ТО ниже скорости его разложения в присутствии ОЭЦ (кривая 4), по-видимому, вследствие более низкой активности стабильных радикалов по сравнению с макрорадикалами ОЭЦ. После исчерпания иминоксильного радикала (кривая 6) скорость разложения персульфата аммония становится равной скорости разложения в водном растворе.

Кривая 5 иллюстрирует разложение персульфата в присутствии ОЭЦ и ТО. Сопоставление кривой 5 с кривой 6 позволяет сделать вывод о том, что на первой стадии идет индуцированный распад персульфата аммония преимущественно за счет иминоксильного радикала. На этой стадии, очевидно, преобладает обрыв цепи стабильными радикалами, вследствие чего подавляется процесс образования полисахаридных макрорадикалов. После исчерпания иминоксильного радикала (кривая 5) скорость разложения персульфата аммония увеличивается за счет индуцированного распада под действием макрорадикалов ОЭЦ.

Кривая 2 (рис. 3) показывает разложение персульфата в водном растворе в присутствии мономера, которое протекает с той же скоростью, как и без мономера. Таким образом, мономер не оказывает существенного влияния на скорость разложения персульфата, что согласуется с данными работы [13].

Следует обратить внимание на конкуренцию реакций индуцированного распада (II) и инициирования прививки мономеров (M) макрорадикалом полисахарида



На рис. 3 (кривая 3) представлена кинетика разложения персульфата аммония в присутствии ОЭЦ и мономера. В данном случае скорость распада персульфата совпадает со скоростью его разложения в водном растворе. Из кривой 7 также видно, что при введении мономера в реакционную смесь, содержащую ОЭЦ и персульфат аммония, скорость распада последнего постепенно замедляется и становится равной скорости распада в водном растворе. Следовательно, в исследованной системе скорость реакции (III), приводящей к образованию привитого сополимера, намного превышает скорость индуцированного распада (II).

Реакция (I) для исследованной системы, по-видимому, не играет существенной роли, потому что скорости разложения персульфата в присутствии мономера как в водном растворе, так и в растворе ОЭЦ практически равны. Эти данные подтверждают сделанный выше вывод из зависимости (1) о роли реакции (I) в процессе привитой полимеризации МА к ОЭЦ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 940200 (Brit.). Emulsion Polymerization of Vinil Esters / *Cory A. E., Narris F. H., Price A. F., Herman S. C.*—Printed in Appl. 23.10.63. С. А., 1964, v. 60, 1859h.
2. Miyata N., Sokata I., Senju R. The Effect of the Properties of Trunk Polymers on the Flocculating Action of Graft Copolymers.—Bull. Chem. Soc. Japan, 1975, v. 48, № 11, p. 3367.
3. А. с. 204592 (СССР). Целлюлозные волокнообразующие материалы / *Видичева А. Н., Безверская Л. И., Токарев А. В., Колгина О. Г., Дукачева М. И., Каничева А. А., Тарасова В. А.*—Опубл. в Б. И., 1967, № 18.
4. Pat. 3357993 (U.S.A.). Graft Copolymerization of Thioated Polyvinylalkohol or Cellulose Polymers with Ethylenically Unsaturated Monomers / *Faessinger R. W., Conte J. S.*—Printed in App. 12.12.67. С. А. 1968, v. 68, 40496b.
5. Берлин Ад. А., Шутер Л. М., Беркман Я. П. Совместная полимеризация виниловых мономеров с карбоксиметилцеллюлозой в водной среде.—Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химич. технология, 1968, т. 11, № 2, с. 211.
6. Григорьев А. П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. М.: Высшая школа, 1964, с. 51.
7. Берлин Ад. А., Черняевская С. Б. Исследование привитой сополимеризации метилакрилата с нитролиггином.—Химия древесины, 1977, № 1, с. 70.
8. Lancialt G. E. A Chemical Method for the Identification of Size Including Infrared Spectra.—Amer. Dyestuff Reporter, 1967, v. 56, № 10, p. P351.
9. Хаслам Дж., Виллис Г. А. Идентификация и анализ полимеров. М.: Химия, 1971, с. 93.
10. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, т. 1, с. 56.
11. Voeks J. F. Graft Polymerization and Branching.—J. Polymer Sci., 1955, v. 18, p. 123.
12. Берлин Ад. А., Курятников Э. И. О привитой сополимеризации винильных мономеров с карбоксиметилцеллюлозой.—Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 217.
13. Liegeois J. M. L'initiation radiculaire des polymerisation en emulsion.—Collect. publ. Univ. Liege Fac. Sci., 1977, v. 65, p. 107.
14. Тронцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1972, с. 23.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
10.III.1980

STUDY OF GRAFTING OF METHYL ACRYLATE TO OXYETHYLCELLULOSE

Kislenko V. N., Berlin Ad. A.

Summary

The influence of conditions of graft polymerization of methyl acrylate to oxyethylcellulose on physico-chemical characteristics of graft copolymers has been studied. The formation of graft copolymers was proved by IR-spectroscopy. Basing on the dependence of the efficiency of grafting on the concentrations of oxyethylcellulose and of the monomer, as well as on the kinetic data about the persulfate degradation in the presence of oxyethylcellulose, iminoxyl radical and monomer, the contribution of the reactions with the participation of initiator and its radicals into the graft polymerization process was concluded.