

# КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К ГИДРОКСИЭТИЛ- И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЗЕ

*Кисленко В. Н., Мучко Л. М., Берлин Ад. А.*

В результате привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым эфирам целлюлозы образуются продукты, которые обладают ценными коллоидно-химическими свойствами и могут быть использованы в качестве пленкообразователей [1, 2], диспергаторов для приготовления устойчивых водных эмульсий [3] и для других назначений. Поэтому представляет интерес изучение кинетики привитой полимеризации метилакрилата (МА) к карбоксиметилцеллюзке (КМЦ) и гидроксигидротицеллюзке (ГЭЦ). Этот вопрос слабо освещен в литературе. Имеются лишь сведения

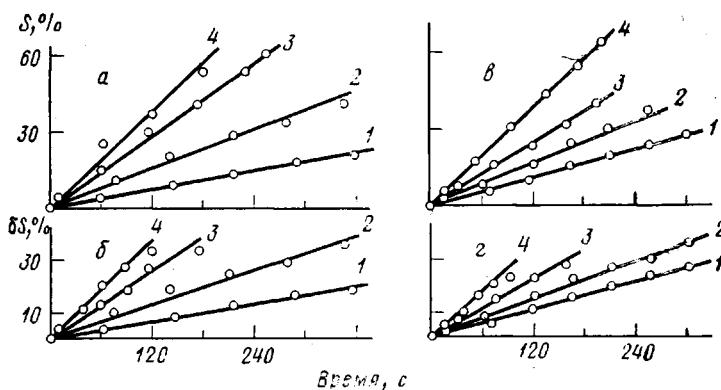


Рис. 1. Зависимость конверсии мономера (*a*, *b*) и  $\delta S$  (*c*, *d*) от времени для привитой полимеризации МА к ГЭЦ (*a*, *b*) и КМЦ (*c*, *d*) при концентрациях мономера 0,23 моль/л, инициатора 4,4 ммоль/л, ГЭЦ либо КМЦ 20 г/л и температурах: 55 (1), 60 (2), 65 (3) и 70° (4)

об исследовании суммарной скорости привитой полимеризации МА к КМЦ при низких концентрациях реагентов, найдены кинетические параметры процесса, однако не приведено их теоретическое обоснование [4]. Кинетика прививки МА к ГЭЦ в литературе не описана.

Цель данного исследования — изучение кинетики прививки МА к КМЦ и ГЭЦ.

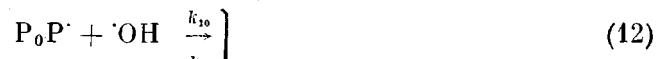
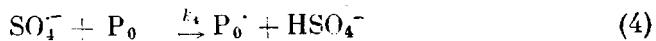
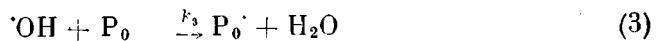
В кинетических исследованиях использовали следующие соединения: МА, очищенный по методике [5] и дважды перегнанный в инертной атмосфере; персульфат аммония, перекристаллизованный из воды; ГЭЦ со степенью полимеризации 812 и содержанием окиси этилена 32%; натрийкарбоксиметилцеллюзку с  $M=3,64 \cdot 10^4$  и степенью замещения 0,74. Процесс осуществляли в атмосфере аргона при 55–70±0,1°, pH 7,5 и концентрациях мономера 0,23–0,98 моль/л, персульфата аммония — 2,2–8,8 ммоль/л, ГЭЦ — 5–20 и КМЦ — 10–40 г/л в стеклянном реакторе, из которого отбирали пробы через определенные промежутки времени. Конверсию мономера  $S$  в пробах определяли гравиметрически (взвешиванием сухого остатка), а эффективность прививки<sup>1</sup>  $\delta$  — путем исчерпывающей экстракции гомополимера МА из пленки привитого сополимеризата ацетоном в аппарате Сокслета. Общую скорость полимеризации находили по кинетическим кривым изменения конверсии мономера, а скорость собственно прививки рассчитывали по кинетиче-

<sup>1</sup> Эффективность прививки — доля привитого полиакрилата от массы заполимеризованного мономера.

ским кривым зависимости произведения конверсии на эффективность прививки  $S_8$  от времени.

Общая скорость полимеризации, как и скорость прививки МА к эфирам целлюлозы, на начальных участках пропорциональна времени (рис. 1). Найденный методом начальных скоростей порядок реакции полимеризации и реакции прививки по мономеру равен 1, а по инициатору и эфирам целлюлозы близок к нулю. Эффективная энергия активации полимеризации составляет  $78 \pm 2$  и  $102 \pm 12$  кДж/моль для КМЦ и ГЭЦ соответственно, тогда как энергия активации прививки МА к КМЦ и ГЭЦ несколько выше и составляет  $80 \pm 5$  и  $110 \pm 8$  кДж/моль.

Схему привитой полимеризации акриловых мономеров к исследованным эфирам целлюлозы, инициированную персульфатом, можно записать следующим образом:



где  $P_0$  и  $P_0 \cdot$  – исходный эфир целлюлозы и его радикал,  $M$  – мономер,  $P \cdot$  и  $P_0 P \cdot$  – растущие макрорадикалы гомополимера и привитого сополимера соответственно.

Как показано в работе [6], при взаимодействии персульфата с гидроксилодержащими соединениями процесс образования на них радикалов идет по реакциям (2) и (3), в то время как реакция взаимодействия их с сульфатными ион-радикалами (4) практически не протекает. Ввиду того что при привитой полимеризации используют более высокие концентрации инициатора (до 8,8 ммоль/л), чем при обычной эмульсионной полимеризации, а также вследствие стерических затруднений можно в первом приближении пренебречь реакциями обрыва цепи макрорадикалами по сравнению с обрывом первичными радикалами по реакциям (12)–(15).

Для уточнения механизма обрыва цепи установим влияние концентрации реагентов на концентрацию первичных радикалов в системе. Расчет приведенной схемы дает возможность получить уравнения для концентрации первичных радикалов в условиях стационарности, откуда может быть

получено следующее выражение:

$$\frac{[\text{OH}^{\cdot}]}{[\text{SO}_4^{\cdot-}]} = \frac{1}{4} \left( \frac{k_2 - k_9[M]}{k_3[P_0] + k_8[M]} + \sqrt{\frac{k_{11}^2}{k_{10}^2} + \frac{2k_{11}(3k_2 + k_9[M])}{k_{10}(k_3[P_0] + k_8[M])} + \left( \frac{k_2 - k_9[M]}{k_3[P_0] + k_8[M]} \right)^2} - \frac{k_{11}}{k_{10}} \right) \quad (\text{I})$$

Как видно из уравнения (I), увеличение концентрации эфира целлюлозы приводит к увеличению отношения концентрации сульфатных ион-радикалов к гидроксильным радикалам. Таким образом, можно предположить, что при достаточно высоких концентрациях полисахарида обрыв цепи в основном будет протекать за счет сульфатных ион-радикалов, а при низких — за счет радикалов ·OH.

Расчет приведенной схемы для случая длинных цепей с учетом обрыва цепи лишь радикалами ·OH приводит к следующему выражению для общей скорости полимеризации в стационарных условиях:

$$w = -d[M]/dt = k_6[M](P_0 P^{\cdot} + [P^{\cdot}]) = k_6[M] \frac{k_8[P_0] + k_8[M]}{k_{10}} \frac{k_2 + k_9[M]}{k_2 - k_9[M]}, \quad (\text{II})$$

а с учетом обрыва цепи только сульфатными ион-радикалами

$$w = (k_6/k_{11})(k_2 + k_9[M])[M] \quad (\text{III})$$

Учитывая достаточно высокие концентрации эфиров целлюлозы в исследуемых системах (например, по сравнению с описанными в работе [4]) и сделанные выше выводы из зависимости (I), можно ожидать, что суммарная скорость процесса в нашем случае должна лучше описываться выражением (III), нежели (II). Так как на начальном участке эффективность прививки близка к единице, в первом приближении можно принять, что  $k_3[P_0] \gg k_8[M]$  и  $k_2 \gg k_9[M]$ , в результате чего из выражений (II) и (III) получим соответственно следующие зависимости:

$$w = (k_3 k_6 / k_{10})[P_0][M] \quad (\text{IV})$$

$$w = (k_2 k_6 / k_{11})[M] \quad (\text{V})$$

Как видно из уравнения (IV), скорость реакции должна быть пропорциональна концентрации эфира целлюлозы и мономера в первой степени, что не согласуется с приведенными выше экспериментальными данными, в то время как уравнение (V) хорошо их описывает. Следовательно, в исследованной системе превалирует обрыв цепи сульфатными ион-радикалами. Выражение (V) дает возможность вычислить по суммарной скорости процесса отношение констант  $k_2 k_6 / k_{11}$ , которое оказалось равным 7,73 мин<sup>-1</sup> (при 60°).

На основании приведенной схемы также можно получить уравнение для скорости собственно прививки МА к эфиру целлюлозы

$$w_n = k_6[M](P_0 P^{\cdot}) = \frac{k_4 k_3 k_6 [P_0][S_2O_8^{2-}][M]}{(k_3[P_0] + k_8[M])(k_7[M] + k_1 k_{11}[S_2O_8^{2-}]/k_2)} \quad (\text{VI})$$

Ввиду высоких значений эффективности прививки на начальных стадиях процесса реакции (7) передачи цепи через мономер можно пренебречь, что позволяет упростить уравнение (VI)

$$w_n = (k_2 k_3 k_6 / k_{11})[P_0][M] / (k_3[P_0] + k_8[M]) \quad (\text{VII})$$

Преобразование этого уравнения приводит к выражению

$$w_{\pi}^{-1} = \{k_{11}/(k_2 k_6)\} [M]^{-1} + \{k_8 k_{11}/(k_2 k_3 k_6)\} [P_0]^{-1} \quad (\text{VIII})$$

Зависимость  $w_{\pi}^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  должна быть линейной с наклоном  $k_{11}/(k_2 k_6)$  и отсечением  $k_8 k_{11}/(k_2 k_3 k_6 [P_0])$ . В то же время зависимость  $w_{\pi}^{-1}$  от  $[P_0]^{-1}$  должна быть также линейной с отсекаемым отрезком  $k_8 k_{11}/(k_2 k_3 k_6)$  и наклоном  $k_8 k_{11}/(k_2 k_3 k_6)$ . Следовательно, из этих зависимостей могут быть вычислены приведенные отношения констант скоростей элементарных реакций.

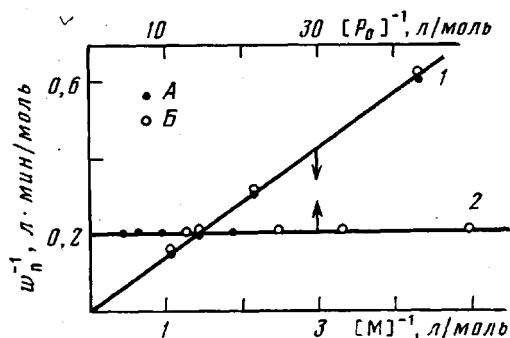


Рис. 2. Зависимость  $w_{\pi}^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  (1) и  $[P_0]^{-1}$  (2) для привитой полимеризации МА к КМЦ (A) и ГЭЦ (B) при  $60^\circ$

Как видно из рис. 2, экспериментальные данные зависимости  $w_{\pi}^{-1}$  от  $[M]^{-1}$  и  $[P_0]^{-1}$  хорошо ложатся на прямые<sup>2</sup>. Найденное по отсечению прямой 2 значение  $k_{11}/(k_2 k_6) = 0,141$  мин при  $60^\circ$ , а так как эта прямая практически параллельна оси абсцисс, то  $k_8/k_3 \approx 0$ . Прямая 1 проходит через начало координат, следовательно  $k_8 k_{11}/(k_2 k_3 k_6)$  близко к нулю, а из тангенса угла наклона прямой  $k_{11}/(k_2 \cdot k_6) \neq 0$ . Таким образом,  $k_8/k_3 \approx 0$ , что согласуется с ранее сделанным выводом. По наклону

прямой 1 найдено отношение констант  $k_{11}/(k_2 k_6)$ , равное 0,144 мин, что практически совпадает с величиной, полученной по отсечению прямой 2. Следовательно, зависимость (VIII) адекватна результатам эксперимента. Следует отметить, что для обоих эфиров целлюлозы вычисленные отношения констант скоростей хорошо совпадают друг с другом. Значение вычисленной по скорости прививки величины  $k_{11}/(k_2 k_6)$  соответствует значению отношения констант скоростей, полученному из уравнения (V). Совпадение  $k_{11}/(k_2 k_6)$  для привитой полимеризации МА и КМЦ и ГЭЦ закономерно вытекает из приведенной схемы. Близкое к нулю значение отношения  $k_8/k_3$  в обоих случаях может быть связано с высоким значением эффективности прививки на ранних стадиях процесса [8, 9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cory A. E., Narris F. H., Price A. F., Herman S. C. Pat. 940200 (Brit.). — Printed in Chem. Abstr., 1964, v. 60, 1859h.
2. Берлин Ад. А., Беркман Я. П., Шутер Л. М. А. с. 180791 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1966, № 8, с. 78.
3. Мигранян Т. Ш., Либшиц Р. М., Роговин З. А. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 8, с. 620.
4. Курятников Э. И., Берлин Ад. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, № 6, с. 944.
5. Григорьев А. П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. М.: Высшая школа, 1964, с. 51.
6. Wiberg K. B. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, № 1, p. 252.
7. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982, с. 169.
8. Берлин Ад. А., Кисленко В. Н. Укр. хим. журн., 1982, т. 48, № 1, с. 90.
9. Курятников Э. И., Берлин Ад. А. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, № 4, с. 649.

Львовский политехнический  
институт им. Ленинского Комсомола

Поступила в редакцию  
10.XII.1983

<sup>2</sup> Вычисленные величины коэффициента корреляции (0,999 и 0,810) превосходили критические значения для уровня значимости 0,05 [7], что указывает на линейную связь между переменными.