

УДК 541(49+64):547.458.82

**ПРИВИВОЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА
НА ОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЗУ, ИНИЦИИРУЕМАЯ
КОМПЛЕКСАМИ Со(III)**

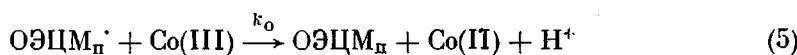
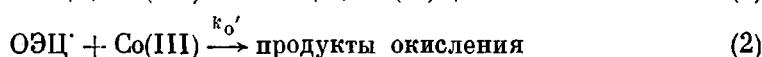
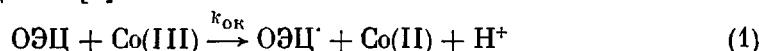
Немчинов И. А., Молотков В. А., Курлянкина В. И.

Изучена кинетика прививочной полимеризации акриламида на оксиэтилцеллюзу, найдены соотношения кинетических констант процесса в среде хлорной кислоты. Количественно охарактеризовано влияние pH среды и комплексообразования Со(III) с одноосновными органическими кислотами на ММ привитых цепей, скорости инициирования и полимеризации. Показано, что на первой ступени комплексообразования Со(III) с уксусной иmonoхлоруксусной кислотами оксиэтилцеллюзу окисляет гидролизованная незамещенная форма Со(III), а рост полиакриламидных цепей обрывает незамещенный Со(III).

В работах [1, 2] была изучена кинетика прививочной полимеризации виниловых мономеров на целлюлозу в растворе серной кислоты при постоянном pH. Однако, используя комплексообразующие соединения и меняя pH среды, можно в широких пределах варьировать структуру получающихся сополимеров и кинетические параметры процесса [3]. В настоящей работе на основании изучения механизма воздействия указанных факторов на элементарные реакции прививочной полимеризации акриламида на оксиэтилцеллюзу (ОЭЦ) показано их влияние на ММ привитых цепей и на кинетику процесса в целом.

Гетерогенную прививочную полимеризацию акриламида на водонерастворимую ОЭЦ (степень замещения 0,3 и степень полимеризации 1200) проводили в водном растворе хлорной кислоты при 0° в атмосфере аргона при интенсивном перемешивании. В качестве комплексообразователей были использованы уксусная и monoхлоруксусная кислоты. Ионную силу растворов во всех синтезах выдерживали равной 1 моль/л, добавляя перхлорат натрия. Реакцию останавливали быстрым удалением реакционного раствора через пластиинку Шотта, расположенную в нижней части реактора. Сополимер промывали водой, ацетоном и определяли его выход. Гомополимеризацию акриламида проводили аналогичным образом, используя в качестве инициирующей системы окислительно-восстановительную пару Со(III) – циклогексанол. Реакцию останавливали добавлением в раствор избытка соли Мора. Привитой полиакриламид (ПАА) отделяли от ОЭЦ гидролизом [1]. Характеристическую вязкость ПАА определяли в 10%-ном растворе хлорида натрия при 20°; ММ рассчитывали по формуле $[\eta] = 9,8 \cdot 10^{-5} M^{0,78}$ [4]. Раствор перхлората Со(III) получали прямым электролитическим окислением Со(II) с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л в 3 м. растворе хлорной кислоты при 0° [5]. Концентрации Со(III) и Со(II) определяли спектрофотометрически [6].

Прививочная полимеризация акриламида на ОЭЦ описывается следующими реакциями [1]:



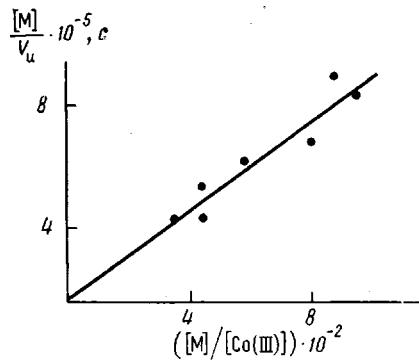


Рис. 1

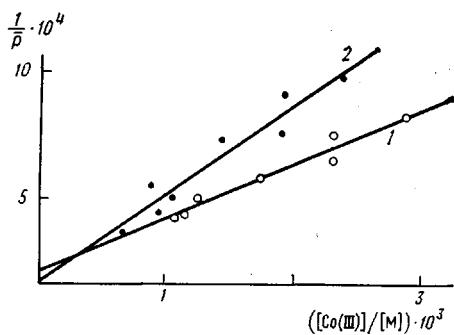
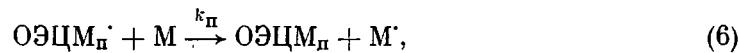


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[M]/V_n$ от $[M]/[Co(III)]$. Здесь и на рис. 2 и 3 $[акриламид] = 0,7\text{--}1,5$, $[Co(III)] = (1,1\text{--}2,7) \cdot 10^{-3}$, $[H^+] = 0,333$ моль/л, содержание ОЭЦ 1 г/100 мл раствора. Конверсия мономера и инициатора не превышает 15%.

Рис. 2. Зависимость $1/\bar{P}$ от $[Co(III)]/[M]$ процессов прививочной (1) и гомополимеризации (2)



где (1), (2) – реакции окисления ОЭЦ и возникающего на ней радикала $Co(III)$; (3)–(5) – реакции инициирования, роста и обрыва привитых полимерных цепей; (6) – реакция передачи радикала на мономер.

При квазистационарности концентраций всех свободных радикалов выражения для скорости инициирования V_n и степени полимеризации \bar{P} привитых цепей в соответствии с реакциями (1)–(6) имеют следующий вид [1]:

$$\frac{[M]}{V_n} = \frac{k_o'}{k_n k_{ok}[OЭЦ]} + \frac{[M]}{k_{ok}[OЭЦ][Co(III)]} \quad (7)$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_o[Co(III)]}{k_p[M]} + \frac{k_n}{k_p} \quad (8)$$

На основании зависимости $[M]/V_n$ и $1/\bar{P}$ от отношений концентраций мономера и инициатора (рис. 1, 2) по уравнениям (7), (8) определены $k_o'/k_n = 230 \pm 130$, $k_{ok}[OЭЦ] = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ с⁻¹, $k_o/k_p = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$ и $k_n/k_p = (2,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$. Гомополимеризация акриламида, проведенная в тех же условиях, характеризуется отношениями констант $k_o/k_p = (3,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$ и $k_n/k_p = (1,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-4}$, близкими по величине аналогичным параметрам прививочной полимеризации (рис. 2).

Расчет скорости прививочной полимеризации V_n по уравнению

$$V_n = k_{ok}[OЭЦ] \left(\frac{k_o}{k_p[M]} + \frac{k_o k_o' [Co(III)]}{k_p k_n [M]^2} + \frac{k_n k_o'}{k_p k_n [M]} + \frac{k_n}{k_p [Co(III)]} \right)^{-1}, \quad (9)$$

выведенному из системы уравнений (1)–(6), при использовании найденных отношений констант показал хорошее совпадение полученных значений с экспериментальными данными (рис. 3). Как следует из расчетов, при постоянной концентрации инициатора зависимость V_n от концентрации мономера близка к первому порядку, но имеет небольшую S-образность. Такое искривление было экспериментально обнаружено при проведении прививочной полимеризации акриламида в 0,25 м. серной кислоте [4]. При концентрации $Co(III)$, большей $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, скорость полимеризации имеет порядок по инициатору, близкий к нулевому, но при уменьшении концентрации инициатора порядок стремится к единице.

Специальными опытами установлено, что наличие в реакционном рас-

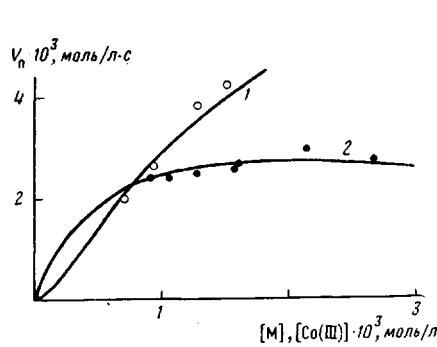


Рис. 3

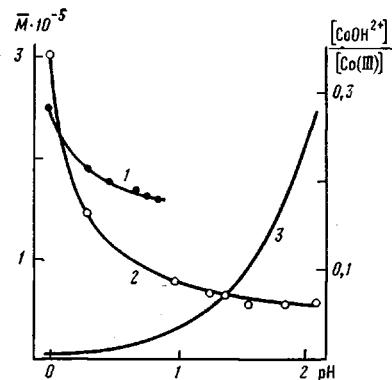


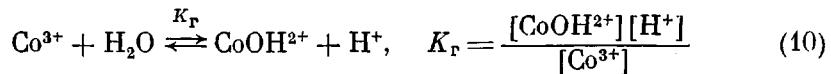
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость V_p от концентрации мономера (1) при $[Co(III)] = 1,62 \cdot 10^{-3}$ моль/л и инициатора (2) при [акриламид] = 0,939 моль/л. Точки – экспериментальные значения V_p , кривые – значения, вычисленные по уравнению (9)

Рис. 4. Влияние концентрации водородных ионов на ММ полиакриламида: 1 – прививочная полимеризация [акриламид] = 0,94 и $[Co(III)] = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2 – гомополимеризация, [акриламид] = 1,4, $[Co(III)] = 1,5 \cdot 10^{-3}$ и [циклогексанол] = $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 3 – зависимость мольной доли $CoOH^{2+}$ от pH

тврое $Co(II)$ не влияет на параметры прививочной полимеризации. При изменении его концентрации от $2,8 \cdot 10^{-3}$ до $1,5 \cdot 10^{-1}$ моль/л скорости инициирования и полимеризации в пределах точности измерений были постоянными, что согласуется с полученными ранее данными об отсутствии влияния $Co(II)$ на реакцию $Co(III)$ с ОЭЦ [7]. $Co(II)$ не вносит вклада и в обрыв цепей ПАА, так как ММ привитых цепей также не зависела от его концентрации.

Изучение влияния концентрации водородных ионов на процесс прививочной полимеризации показало, что от $[H^+]$ зависит как скорость инициирования, так и ММ привитых цепей. ММ полиакриламида возрастает при увеличении концентрации водородных ионов (рис. 4). Это явление может быть результатом влияния протонизации акриламида [8] или обусловлено различием в скорости обрыва ПАА гидролизованной ($CoOH^{2+}$) и негидролизованной (Co^{3+}) акватированными формами $Co(III)$, соотношение между которыми зависит от кислотности среды и определяется константой гидролиза K_r , равной $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 0° и ионной силе 1 моль/л [9].



Полученные результаты показали, что наибольшее изменение ММ полиакриламида происходит в интервале pH 0–0,5, где существует практически только Co^{3+} , и, наоборот, когда соотношение концентраций двух форм $Co(III)$ изменяется в широком диапазоне (при $pH > 1$), изменение ММ незначительно. Из этого можно сделать заключение, что влияние кислотности среды на ММ полиакриламида обусловлено в основном изменениями в скоростях роста и обрыва в результате протонизации акриламида.

Как было показано [7], окисление ОЭЦ ведет $CoOH^{2+}$, поэтому обнаруженная обратно пропорциональная зависимость между скоростью инициирования и концентрацией водородных ионов (рис. 5) приводит на основании анализа уравнения (7) к заключению о пренебрежимо малом изменении реакционной способности $Co(III)$ в реакции с радикалом на ОЭЦ при изменении $[H^+]$ в растворе.

Введение органической кислоты в раствор влияет на ход прививочной полимеризации и строение получающихся сополимеров вследствие образования комплексов с $Co(III)$. При низкой концентрации органической

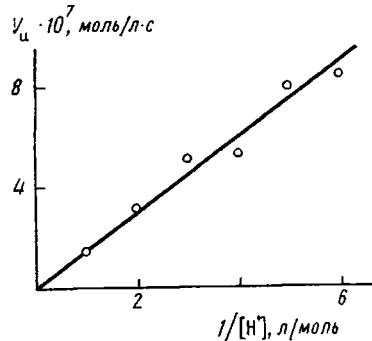


Рис. 5

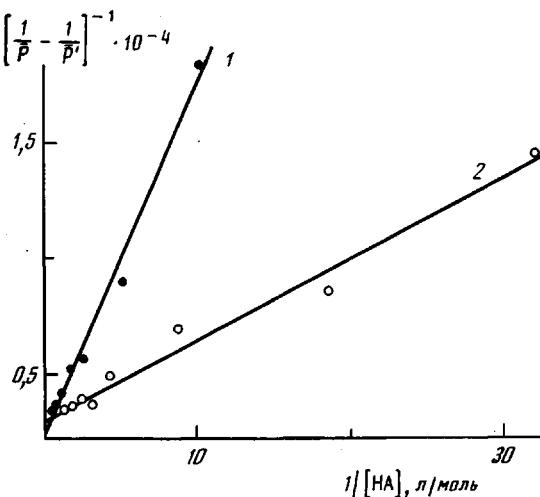
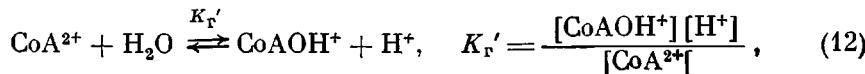
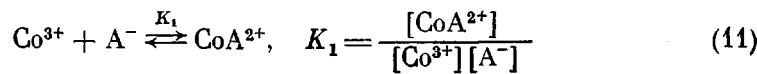


Рис. 6

Рис. 5. Влияние концентрации водородных ионов на V_i прививочной полимеризации в среде хлорной кислоты. [Акриламид] = 0,939 и [Co(III)] = $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 6. Зависимость $[1/\bar{P} - 1/\bar{P}']^{-1}$ от обратной концентрации уксусной (1) и монохлоруксусной (2) кислот. [Акриламид] = 0,939 [Co(III)] = $1,4 \cdot 10^{-3}$ и $[H^+] = 0,333$ моль/л

кислоты Co(III) существует в виде акватированных форм: Co^{3+} , CoOH^{2+} , CoA^{2+} и CoAOH^+ ; их равновесные реакции описываются уравнениями (10) – (12).



где CoA^{2+} и CoAOH^+ – однозамещенный и однозамещенный гидролизованный комплексы Co(III) с одноосновной органической кислотой (HA); K_1 – первая константа образования комплекса Co(III) с HA; K_r' – константа гидролиза CoA^{2+} . В этом случае уравнение (8) можно записать в виде

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_1[\text{Co}^{3+} + \text{CoOH}^{2+}] + k_2[\text{CoA}^{2+}] + k_3[\text{CoAOH}^+]}{k_p[M]} + \frac{k}{k_p} \quad (8)$$

Если концентрация гидролизованных комплексов Co(III) много меньше общей концентрации Co(III), то с использованием уравнений (10) – (12) оно примет вид

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{\frac{k_1[\text{Co(III)}]}{1+K_1[\text{A}^-]} + \frac{k_2K_1[\text{Co(III)}][\text{A}^-]}{1+K_1[\text{A}^-]} + \frac{k_3K_1K_r'[\text{A}^-][\text{Co(III)}]}{(1+K_1[\text{A}^-])[\text{H}^+]}}{k_p[M]} + \frac{k_n}{k_p},$$

где k_1 , k_2 и k_3 – константы скоростей обрыва ПАА цепей комплексами Co^{3+} , CoA^{2+} и CoAOH^+ соответственно. После преобразований, учитывая, что для данных органических кислот и условий реакции $K_n[\text{H}^+] \approx K_n[\text{H}^+] + 1$, получаем

$$\left(\frac{1}{\bar{P}} - \frac{1}{\bar{P}'}\right)^{-1} = \frac{k_p[M]}{[\text{Co(III)}]\left(k_1 - k_2 - k_3 \frac{K_r'}{[\text{H}^+]}\right)} +$$

$$+\frac{k_p[M]K_n[H^+]}{[Co(III)]\left(k_1-k_2-k_3\frac{K_r'}{[H^+]}\right)K_1[HA]}, \quad (13)$$

где \bar{P} и K' – степень полимеризации привитых цепей при проведении прививочной полимеризации в водном растворе хлорной кислоты и в присутствии органической кислоты соответственно, при одинаковых концентрациях водородных ионов в растворе; K_n – константа протонизации органической кислоты.

Уравнение (13) позволяет определить реакционноспособность Co^{3+} , CoA^{2+} и $CoAOH^+$ в реакции обрыва ПАА. На основании линейной зависимости $(1/\bar{P}-1/\bar{P})^{-1}$ от $1/[HA]$ процесса прививочной полимеризации в растворах хлорной кислоты с добавками уксусной (УК) и монохлоруксусной (МХУК) кислот (рис. 6) по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, было определено первое слагаемое уравнения (13), оказавшееся численно близким величине $(k_p[M]/k_1[Co(III)])=3160$, полученной при изучении полимеризации в хлорной кислоте (рис. 2). Это возможно лишь в том случае, когда скорость реакции обрыва определяет Co^{3+} , а комплексы $Co(III)$ с органическими кислотами малореакционноспособны.

Последнее подтверждается также тем, что отношения констант K_1/K_n , которые были вычислены из результатов, приведенных на рис. 6, при допущении, что $k_2+k_3K_r'/[H^+]=0$, хорошо соответствуют ранее определенным величинам K_1/K_n для данных кислот – 0,58 и 2,6 [7].

Константа скорости обрыва ПАА k_o^* на первой ступени комплексообразования $Co(III)$ с одноосновными органическими кислотами на основании предложенного механизма определяется уравнением

$$k_o^*=k_o(K_1[HA]/K_n[H^+]+1)^{-1} \quad (14)$$

Аналогичное выражение имеет константа скорости реакции $Co(III)$ с ОЭЦ k_{ok}^*

$$k_{ok}^*=k_{ok}(K_1[HA]/K_n[H^+]+1)^{-1}, \quad (15)$$

где k_o и k_{ok} – константы скоростей реакции в отсутствие органической кислоты в растворе.

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнениям (7)–(9), (14) и (15) значений \bar{P} привитых цепей, V_n и $V_{n'}$
(Акриламид = 0,939, $[Co(III)]=1,4 \cdot 10^{-3}$ и $[H^+]=0,333$ моль/л)

Органическая кислота		\bar{P}		$V_n \cdot 10^3$, моль/л·с			$V_{n'} \cdot 10^3$, моль/л·с		
название	с, моль/л	найдено	вычисле-но	най-дено	вычислено для случая		найдено	вычислено для случая	
					1	2		1	2
УК	–	1940	1870	13,1	14,4	14,4	2,54	2,68	2,68
	0,10	2170	2040	11,8	12,2	12,7	2,55	2,50	2,60
	0,20	2480	2200	8,94	10,6	11,4	2,22	2,34	2,51
	0,40	2970	2460	6,34	8,46	9,46	1,88	2,08	2,33
	0,60	3080	2670	7,14	7,02	8,08	2,20	1,87	2,16
	0,90	3670	2910	3,82	5,59	6,63	1,40	1,63	1,93
	1,60	4050	3290	2,40	3,79	4,68	0,970	1,25	1,54
	2,40	4480	3560	1,93	2,77	3,50	0,865	0,987	1,24
МХУК	0,0312	2240	2110	10,8	11,5	12,2	2,43	2,43	2,56
	0,0542	2510	2260	8,85	10,1	10,9	2,22	2,28	2,47
	0,115	2690	2590	6,75	7,57	8,61	1,82	1,96	2,23
	0,237	3220	3020	3,61	5,04	6,05	1,16	1,52	1,83
	0,322	4090	3230	3,30	4,09	5,01	1,35	1,32	1,62
	0,401	3900	3370	2,42	3,48	4,32	0,943	1,17	1,46
	0,549	4210	3570	2,28	2,72	3,43	0,959	0,971	1,23
	0,746	4360	3750	2,01	2,41	2,70	0,876	0,790	1,01

Используя уравнения (14) и (15) в сочетании с уравнениями (7)–(9), можно рассчитать степень полимеризации привитых цепей, скорость инициирования и суммарную скорость процесса прививочной полимеризации при варьировании природы органической кислоты и ее концентрации в растворе. Результаты расчетов и экспериментальные данные приведены в таблице. V_i и V_p вычислены для двух случаев: 1) когда введение органической кислоты не влияет на скорость реакции Co(III) с радикалом на ОЭЦ (k_o' – постоянна); 2) когда в реакции с радикалом на ОЭЦ участвует только незамещенный Co(III) .

Как следует из полученных результатов, процесс хорошо описывается с помощью предложенных уравнений, а использование органических кислот позволяет в широких пределах регулировать развитие процесса и структуру получаемых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молотков В. А., Курляндина В. И., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2478.
2. Курляндина В. И., Кленин С. И., Любина С. Я., Молотков В. А., Троицкая А. В., Стрелина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 997.
3. Курляндина В. И., Молотков В. А., Шишкова Г. В. А. с. 711046 СССР // Б. И. 1980. № 3. С. 107.
4. Быкова Е. Н., Кленин С. И., Курляндина В. И., Молотков В. А., Новичкова Л. М. // Тез. докл. II конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1982. С. 62.
5. Sutcliffe L. H., Weber J. R. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1960. V. 12. № 3/4. P. 281.
6. Connocchiali T. J., Nancollas G. H., Sutin N. // Inorgan. Chem. 1966. V. 5. № 1. P. 1.
7. Немчинов И. А., Молотков В. А., Курляндина В. И. // Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. № 9. С. 2049.
8. Громов В. Ф., Хомиковский Л. М. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 1943.
9. Sutcliffe L. H., Weber S. R. // Trans. Faraday Soc. 1956. V. 52. № 9. P. 1225.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII.1987

GRAFT POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE TO OXYETHYL CELLULOSE INITIATED WITH Co(III) COMPLEXES

Nemchinov I. A., Molotkov V. A., Kurlyankina V. I.

Summary

Kinetics of graft polymerization of acrylamide to oxyethyl cellulose has been studied, the kinetic constants ratios for the reaction proceeding in the chloric acid medium have been determined. The influence of pH of the medium and formation of Co(III) complexes with monobasic organic acids on MM of grafted chains, rates of initiation and polymerization is quantitatively evaluated. On the first stage of formation of Co(III) complexes with acetic and monochloacetic acids oxyethyl cellulose is shown to be oxidized with hydrolyzed unsubstituted form of Co(III) . Unsubstituted Co(III) terminates the propagation of polyacrylamide chains.