

УДК 541(64+127):547.458

© 1991 г. В. Н. Кисленко, Ад. А. Берлин

КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К ВОДОРАСТВОРIMЫМ ПОЛИСАХАРИДАМ

Привитая полимеризация метилакрилата к водорастворимым полисахаридам в отсутствие эмульгатора подчиняется основным закономерностям эмульсионной полимеризации. Постоянство скорости полимеризации на второй стадии процесса до конверсии мономера 40–50% обусловлено гель-эффектом. Полученные кинетические параметры реакции обоснованы предложенной кинетической схемой.

Путем привитой полимеризации акриловых мономеров к водорастворимым эфирам целлюлозы получены стабильные водные дисперсии, которые могут быть непосредственно использованы в качестве смазочно-охлаждающих технологических сред для механической обработки металлов [1], стабилизаторов бурильных жидкостей [2] и эмульсий [3]. Этим обусловлен интерес к изучению кинетики и механизма привитой полимеризации акрилатов к водорастворимым производным целлюлозы и другим полисахаридам.

В частности, в работе [4] показано, что при привитой полимеризации метилакрилата (МА) к карбоксиметил- и гидроксигидроподцеллюлозе (КМЦ и ГЭЦ), инициированной персульфатом аммония, при концентрации мономера 0,23–0,98 моль/л, эфира целлюлозы 5–40 г/л и инициатора 2,2–8,8 ммоль/л порядок реакции по мономеру равен единице, а по исходному полимеру и инициатору – близок к нулю. В то же время при привитой полимеризации МА к КМЦ при более низких концентрациях мономера (0,17–0,27 моль/л), исходного полимера (5,2 г/л) и инициатора (1,1–3,2 ммоль/л) порядок реакции оказался несколько выше: 0,48 и 1,22 по инициатору и мономеру соответственно [5]. В случае привитой полимеризации МА к альгинату натрия при практически тех же концентрациях реагентов порядок реакции по инициатору составляет 0,44, а по мономеру – 1,26 [6]. Исследование привитой полимеризации акрилонитрила к ГЭЦ показало, что порядок реакции по мономеру равен 1,8, по инициатору – 0,8, а по исходному полимеру – нулю [7]. Как видно из приведенных литературных данных, частные порядки рассмотренной реакции могут изменяться в достаточно широких пределах, однако обоснования этому не дано.

Цель настоящей работы – изучение кинетических и топохимических особенностей привитой полимеризации метилакрилата к водорастворимым эфирам целлюлозы в водной среде, их теоретическое обоснование.

Для кинетических исследований использовали свежеперегнанный в инертной атмосфере метилакрилат, метилцеллюлозу со степенью замещения 1,75 и $M=2,9 \cdot 10^5$, гидроксигидроподцеллюлозу с содержанием связанного этиленоксида 34% и $M=2,0 \cdot 10^5$. Инициатором служил персульфат аммония, дважды перекристаллизованный из воды. Кинетику полимеризации изучали дилатометрическим методом в бескислороженной воде при концентрации МА 0,13–0,62 моль/л, эфира целлюлозы 1,2–2,5 г/л, инициатора 0,6–4,4 ммоль/л и температуре 37–52°. Радиус частиц сополимерных дисперсий измеряли методом светорассеяния по Шифрину – Слониму [8]. Распределение мономера между водной и полимерной фазами находили путем определения концентраций метилакрилата бромидброматным методом [9] в исходной дисперсии и в маточном растворе после ее центрифугирования.

Зависимость конверсии мономера во времени для гомополимеризации МА и для привитой полимеризации МА к КМЦ [5], альгинату натрия

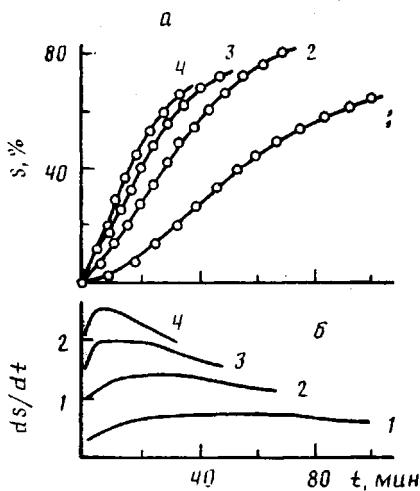


Рис. 1

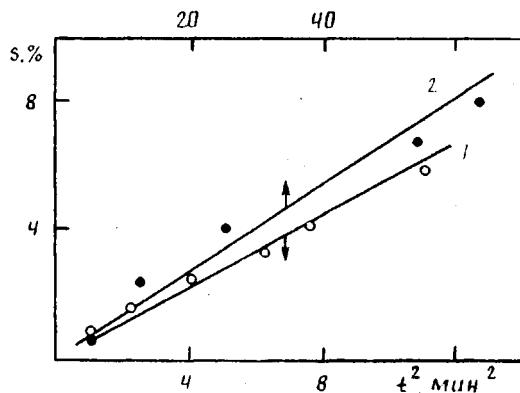


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии мономера (а) и скорости конверсии (б) от времени для привитой полимеризации метилакрилата к метилцеллюзоге при концентрации мономера 0,128 моль/л и 50°. Концентрация персульфата аммония 0,56 (1); 1,11 (2); 1,67 (3) и 2,22 ммоль/л (4)

Рис. 2. Зависимость конверсии мономера от квадрата времени для привитой полимеризации метилакрилата к ГЭЦ (1) и метилцеллюзоге (2) на начальном участке при 60 (1) и 40° (2). Концентрация МА 0,214 (1) и 0,128 моль/л (2); концентрация персульфата аммония 0,98 (1) и 1,11 ммоль/л (2)

[6] и метилцеллюзоге описывается S-образными кривыми (рис. 1), характерными для эмульсионной полимеризации. На первой стадии процесса происходит резкое возрастание скорости реакции при малых степенях превращения, что обусловлено увеличением числа полимерных частиц в системе. При этом отмечена линейная зависимость конверсии мономера от квадрата времени (рис. 2), что типично для первой стадии эмульсионной полимеризации [10]. При увеличении концентрации мономера и инициатора продолжительность этой стадии заметно уменьшается.

На второй стадии процесса наблюдается постоянство скорости реакции, подтвержденное рассчитанными для данного участка кинетической кривой (рис. 1) коэффициентами корреляции, значения которых во всех случаях оказались выше критических для уровня значимости 0,05. Постоянство скорости реакции может быть обусловлено либо поддержанием постоянной концентрации мономера в частицах за счет его диффузии из водной фазы, либо увеличением содержания радикалов в них вследствие затруднения обрыва цепи за счет возрастания вязкости в зоне реакции (явление гель-эффекта) [11].

Для выяснения этого вопроса предпринято исследование распределения мономера между частицами дисперсии и водной фазой.

Концентрация сорбированного в частицах мономера c_a может быть рассчитана по уравнению [7]

$$\ln(1+K_1 c_a) = K_2 c, \quad (1)$$

где $K_1 = K_2 (1 - K_2 c_n)^{-1}$, $K_2 = k N F (w V)^{-1}$, k — константа массопередачи, c_n — концентрация сорбированного мономера, соответствующая насыщению, c — концентрация мономера в водной фазе, N — число частиц в системе, F и V — поверхность и объем частицы, w — скорость полимеризации на участке ее постоянства.

Отношение средней поверхности к объему частицы на второй стадии привитой полимеризации метилакрилата к эфирам целлюлозы почти не меняется. Об этом свидетельствуют постоянство или небольшое увеличение радиуса частиц на этой стадии реакции (рис. 3), так что K_1 и K_2 являются константами.

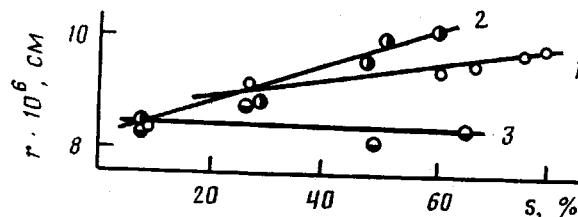


Рис. 3. Изменение радиуса частиц в процессе привитой полимеризации метилакрилата к метилцеллюлозе (1) и ГЭЦ (2, 3) при $pH=8$ (1, 2) и 6 (3). Концентрация мономера 0,35 моль/л, персульфата аммония – 4,4 ммоль/л; температура 40°

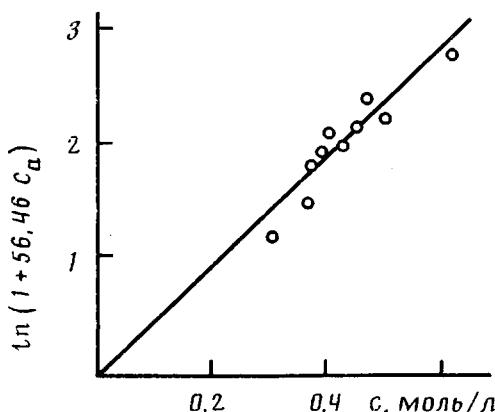


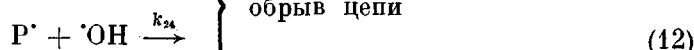
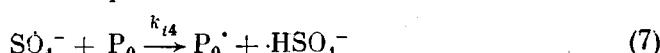
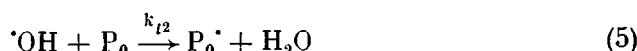
Рис. 4. Зависимость концентрации сорбированного мономера от его содержания в водной фазе в координатах уравнения (1) для полимеризации метилакрилата в водной среде при концентрации инициатора 4,4 ммоль/л и температуре 60°

Как видно из рис. 4, зависимость концентрации сорбированного мономера от его содержания в водной среде в координатах уравнения (1) линейна. Согласно выражению (1), в исследуемой системе в ходе процесса наблюдается понижение концентрации сорбированного в частицах мономера и содержания мономера в водной фазе, т. е. с увеличением конверсии мономера его содержание в частицах дисперсии на участке постоянной скорости уменьшается. Поэтому можно заключить, что постоянство скорости полимеризации на второй стадии поддерживается не за счет постоянной концентрации мономера в частицах, а в результате баланса между понижающейся концентрацией мономера и возрастающей за счет гель-эффекта концентрацией радикалов в частицах. Полученные результаты совпадают с данными работы [7] по полимеризации акрилонитрила в водной среде.

Дополнительным подтверждением влияния гель-эффекта на скорость реакции на стадии ее постоянства может служить расширение интервала постоянной скорости с понижением температуры и концентрации инициатора (приводящим к увеличению молекулярной массы и вязкости в полимерно-мономерных частицах), так что участок постоянной скорости реакции в этом случае продолжается до конверсии мономера 40–50%.

Кинетические параметры привитой полимеризации МА к метилцеллюлозе рассчитывали на участке постоянства скорости. Найденный по логарифмической зависимости скорости расходования мономера от концентрации реагентов порядок реакции по мономеру и инициатору оказался равным 1,25 и 0,64 соответственно, а по исходному эфиру целлюлозы – близким к нулю. Эффективная энергия активации, рассчитанная по аррениусовой зависимости, составляет 51 ± 4 кДж/моль, что близко к литературным данным [5, 6] для привитой полимеризации МА к КМЦ и альгинату натрия: 53 и 46 кДж/моль соответственно.

На основании литературных [4, 13, 14] и полученных экспериментально данных можно предположить следующую кинетическую схему процесса



Как показано в работе [14], при достаточно низких концентрациях гидроксилсодержащего полимера необходимо учитывать взаимодействие сульфатных ион-радикалов с водой по реакции (3). Анализ такой кинетической схемы [13] показал, что изменение концентрации реагентов в реакционной смеси приводит к закономерной смене режимов протекания процесса: при высоких отношениях концентрации инициаторов к концентрации мономера и исходного полимера (что отвечает условиям исследуемого процесса) обрыв цепи первичными радикалами преобладает над квадратичным обрывом цепи по реакции (10). Кроме того, при низких концентрациях исходного полимера и (или) мономера концентрация сульфатных ион-радикалов становится заметно ниже концентрации гидроксорадикалов, так что превалирует обрыв цепи последними по реакции (12) [13]. Рассмотренное выше влияние гель-эффекта на исследуемый процесс, очевидно, требует учесть вклад в обрыв цепи линейного обрыва по реакции (13) за счет «застывания радикала» [15] вследствие высокой вязкости среды в частице.

Из приведенной кинетической схемы с учетом обрыва цепи гидроксорадикалами и линейного обрыва цепи может быть получено выражение для скорости расходования мономера

$$w = k_p [P^\cdot] [M] = k_p [M] \{F + (F^2 + k_d k_4^{-1} k_{24}^{-1} F_1 [S_2O_8^{2-}])^{1/2}\}, \quad (14)$$

где

$$2F = \{k_d k_4^{-1} [S_2O_8^{2-}] (F_2 - k_w) (F_2 + k_w)^{-1} - k_{24}^{-1} F_1\}$$

$$F_1 = k_{i1} [M] + k_{i2} [P_0], \quad F_2 = k_{i3} [M] + k_{i4} [P_0]$$

Следовательно, порядок реакции по мономеру должен изменяться от единицы до двух, а по инициатору и исходному полимеру — от нуля до единицы, что согласуется с полученными экспериментальными результатами.

При низких концентрациях мономера и исходного полимера можно ожидать, что $k_w \gg k_{i3} [M] + k_{i4} [P_0]$. Тогда разложением в ряд подкоренного выражения уравнения (14) и преобразованием его получим зависимость

$$[M]/w = k_{24} k_p^{-1} (k_{i1} [M] + k_{i2} [P_0])^{-1} + k_4 k_p^{-1} k_d^{-1} [S_2O_8^{2-}]^{-1} \quad (15)$$

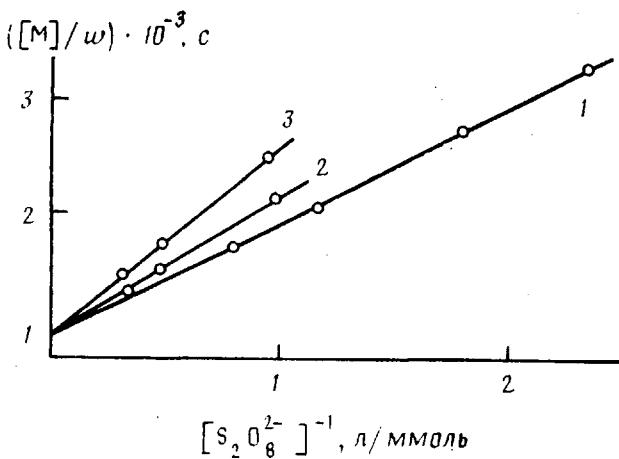


Рис. 5. Зависимость скорости привитой полимеризации МА к метилцеллюлозе (1), альгинату натрия (2) и КМЦ (3) от концентрации инициатора в координатах уравнения (15) при концентрации мономера 0,120 (1); 0,224 (2) и 0,227 моль/л (3) и температуре 52° (1) и 50° (2, 3). Экспериментальные данные для кривых 2 и 3 взяты из работ [5, 6]

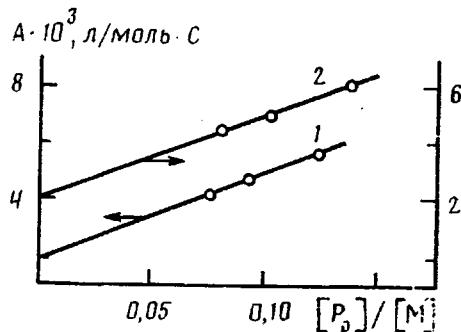


Рис. 6. Зависимость скорости привитой полимеризации МА к КМЦ (1) и альгинату натрия (2) от концентрации мономера в координатах уравнения (16) при концентрации персульфата аммония 2,14 (1) и 2,12 моль/л (2) и температуре 50°.

$$A = \left(\frac{[M]^2}{w} - \frac{k_4}{k_d k_p} \cdot \frac{[M]}{[S_2O_8^{2-}]} \right)^{-1}$$

Как видно из рис. 5, при постоянных концентрациях мономера и исходного полимера наблюдается линейная зависимость скорости реакции от концентрации инициатора в координатах уравнения (15). Найденные по тангенсу угла наклона прямой отношения констант скоростей элементарных реакций $k_i/(k_p k_d)$ оказались равными: 1,04; 1,66 и 1,28 моль·с/л для привитой полимеризации метилакрилата к метилцеллюлозе (при 52°), КМЦ и альгинату натрия (при 50°) соответственно.

Преобразованием выражения (15) можно получить уравнение, поддающееся экспериментальной проверке с учетом найденных из рис. 5 комбинаций констант скоростей реакций

$$([M]^2/w - k_4 k_p^{-1} k_d^{-1} \cdot [M]/[S_2O_8^{2-}])^{-1} = k_{i1} k_p/k_{24} + k_{i2} k_p/k_{24}^{-1} [P_0]/[M] \quad (16)$$

Рисунок 6 иллюстрирует линейность зависимости между скоростью реакции и концентрациями реагентов в координатах уравнения (16). По отсечению и тангенсу угла наклона приведенных прямых найдены комбинации констант скоростей элементарных реакций $k_{i1} k_p/k_{24}$, $k_{i2} k_p/k_{24}$ и k_{i1}/k_{i2} , равные $1,87 \cdot 10^{-3}$; $3,04 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с и $6,15 \cdot 10^{-2}$ для привитой полимеризации МА к КМЦ и $2,24 \cdot 10^{-3}$; $2,77 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с и $8,09 \cdot 10^{-2}$ для привитой полимеризации МА к альгинату натрия (при 50°) соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сошко А. И., Шестопалов В. Е., Уструхова О. А., Берлин Ад. А., Кисленко В. Н. А. с. 896059 СССР // Б. И. 1982. № 1. С. 126.
2. Курятников Э. И., Берлин Ад. А., Шутер Л. М., Визгерт Р. В., Фоменко З. Ф., Золотарева А. И., Калентьев В. А. А. с. 305251 СССР // Б. И. 1971. № 18. С. 103.
3. Мигранян Т. Ш., Лишиц Р. М., Роговин З. А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 8. С. 620.
4. Кисленко В. Н., Мучко Л. М., Берлин Ад. А. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 251.
5. Курятников Э. И., Берлин Ад. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 6. С. 944.
6. Курятников Э. И., Берлин Ад. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. № 3. С. 498; М. 1975. 8 с.—Деп. в ВИНТИ 21.10.75. № 3057.
7. Кисленко В. Н., Мучко Л. М., Берлин Ад. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 129.
8. Практикум по коллоидной химии (Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ)/Под ред. Неймана Р. Э. М., 1972. С. 54.
9. Кухарский М., Линдеман Я., Малчевский Я. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов: М., 1965. 366 с.
10. Gardon J. L. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 3. P. 623.
11. Friis R., Hamielec A. E. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973. V. 11. № 12. P. 3321.
12. Izumi Z. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 3. P. 469.
13. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 109.
14. Кисленко В. Н., Берлин Ад. А. // Журн. общ. химии. 1989. Т. 59. № 1. С. 3.
15. Денисов Е. Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М., 1978. 367 с.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
15.03.90

V. N. Kislenko, Ad. A. Berlin

KINETICS OF GRAFT POLYMERIZATION OF METHYL ACRYLATE TO WATER-SOLUBLE POLYSACCHARIDES

Summary

Graft polymerization of methyl acrylate to water-soluble polysaccharides in the absence of an emulsifier obeys the main regularities of emulsion polymerization. The constant rate of polymerization on the second stage of the process up to 40-50% of the monomer conversion is a result of the gel effect. Obtained kinetic parameters of the reaction are confirmed with the proposed kinetic scheme.