

УДК 541(64+127):542.952

КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К ЛИГНОСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ

© 1994 г. В. Н. Кисленко, Ад. А. Берлин

Львовский политехнический институт

290646 Львов, ул. Мира, 12

Поступила в редакцию 04.10.93 г.

Изучена кинетика полимеризации метилакрилата в присутствии лигносульфоновой кислоты и прививка этого мономера к лигносульфоновой кислоте. Установлено, что порядок реакции для полимеризации прививки близок к двум по мономеру и к нулю по лигносульфоновой кислоте к инициатору. Эффективная энергия активации равна 106 и 108 кДж/моль для полимеризации и прививки соответственно. Предложена кинетическая схема, описывающая наблюдаемые закономерности.

Привитой полимеризацией акриловых мономеров к водорастворимым производным лигнина получены стабильные водные дисперсии, которые предложено использовать в качестве структурообразователей почв [1], технологических сред для механической обработки металлов [2], стабилизаторов буровых жидкостей [3] и для других назначений. Поэтому представляет интерес изучение кинетики и механизма привитой полимеризации акрилатов к производным лигнина.

Ранее дилатометрическим методом была исследована кинетика привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфонату [4], нитролигнину и сунилу [5], инициированная пероксидом водорода, при низких концентрациях реагирующих веществ: концентрации мономера 131 - 196 ммол/л, водорастворимого производного лигнина 2,41 - 7,70 г/л и пероксида водорода 1,37 - 5,47 ммол/л. Исследования показали, что порядок реакции по мономеру оказался близким к двум, по пероксиду водорода - к 0,7, а по производному лигнина - 0,4 - 0,6. Однако в этих работах не была исследована кинетика процесса при более высоких концентрациях реагентов, характерных для получения указанных выше технически ценных продуктов, и кроме того, измерялась только общая скорость полимеризации. Кинетика собственно прививки мономера к водорастворимым производным лигнина не изучалась.

Цель настоящей работы - изучение кинетических особенностей как общего процесса полимеризации, так и собственно прививки метилакрилата к лигносульфоновой кислоте при достаточно больших концентрациях реагирующих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

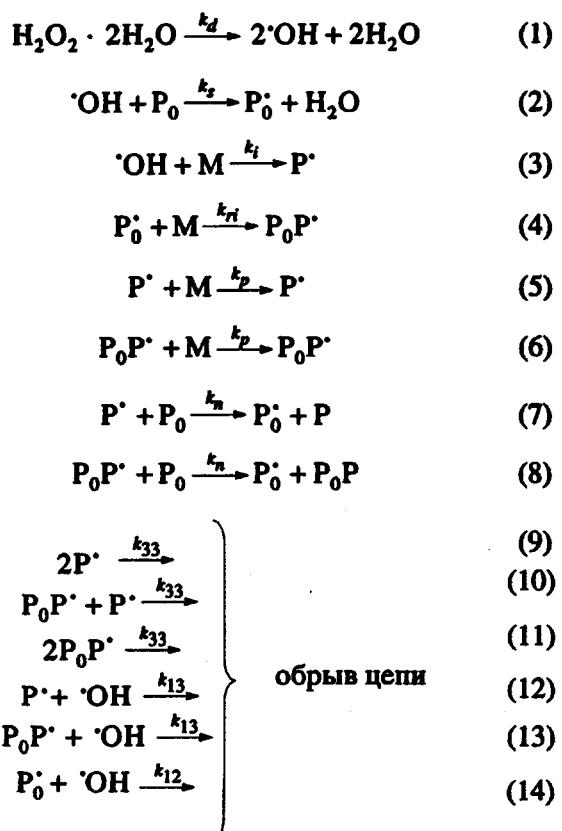
Использовали свежеперегнанный в инертной атмосфере метилакрилат, лигносульфоновую кислоту, дважды переосажденную серной кисло-

той [6] и очищенную от низкомолекулярных примесей диализом до отрицательной реакции на сульфат-ионы. Инициатором полимеризации служил пероксид водорода, очищенный по методике [7]. Реакцию полимеризации проводили в инертной атмосфере (азот, очищенный от кислорода) при начальной концентрации мономера 0,23 - 1,26 моль/л, лигносульфоновой кислоты 10 - 80 г/л, инициатора 22 - 88 ммоль/л, pH среды 4 и температуре 40 - 60°C. Конверсию мономера измеряли гравиметрически, а также иодометрическим методом (результаты обоих методов согласуются между собой), а эффективность прививки - путем избирательной экстракции гомополимера метилакрилата толуолом в аппарате Сокслета в течение 80 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость от времени как конверсии мономера, так и ее произведения на эффективность прививки, характеризующего процесс собственно прививки, на начальной стадии процесса описывается прямыми (рис. 1, 2), выходящими затем на насыщение. Увеличение концентрации мономера или температуры приводит к возрастанию начальной скорости реакции. Рассчитанные по начальным скоростям порядки реакции как для общего процесса полимеризации, так и для собственно прививки оказались близкими к двум по мономеру и к нулю по лигносульфоновой кислоте и инициатору. Эффективная энергия активации составляет 106 ± 16 кДж/моль для общего процесса полимеризации и 108 ± 22 кДж/моль для собственно прививки.

На основании литературных [5, 8 - 10] и полученных нами экспериментальных данных можно предположить следующую кинетическую схему процесса:



Здесь P_0 и P_0^\cdot – исходный полимер (лигносульфоновая кислота) и его радикал, M – мономер, P^\cdot и P_0P^\cdot – растущие макрорадикалы гомополимера и привитого сополимера соответственно.

Исследование взаимодействия пероксида водорода с лигносульфоновой кислотой [11] и ее модельными соединениями показало, что инициирование процесса окисления фенольных соединений пероксидом протекает путем распада комплекса пероксида водорода с двумя молекулами воды с образованием гидроксильных радикалов. Об этом свидетельствуют кинетические данные по распаду пероксида водорода в концентрированных водных растворах. Найденный по этим данным порядок реакции по H_2O_2 равен единице, а воде оказался близким к двум [12]. Кроме этого, на возможность образования комплексов $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ указывает ряд физико-химических исследований: диаграммы ликвидуса для системы пероксид водорода–вода [13], изотермы диэлектрическая проницаемость–состав комплексов [14].

На возможность протекания реакции (2) указывают ЭПР-спектры фенольных радикалов и их изомеров, образующихся в результате взаимодействия замещенных фенолов с гидроксильными радикалами [15, 16]. Структура ЭПР-спектров свидетельствует о том, что свободные радикалы образуются на углеродных атомах как бензольного кольца, так и боковой цепи фенилпропановой структурной единицы лигнина.

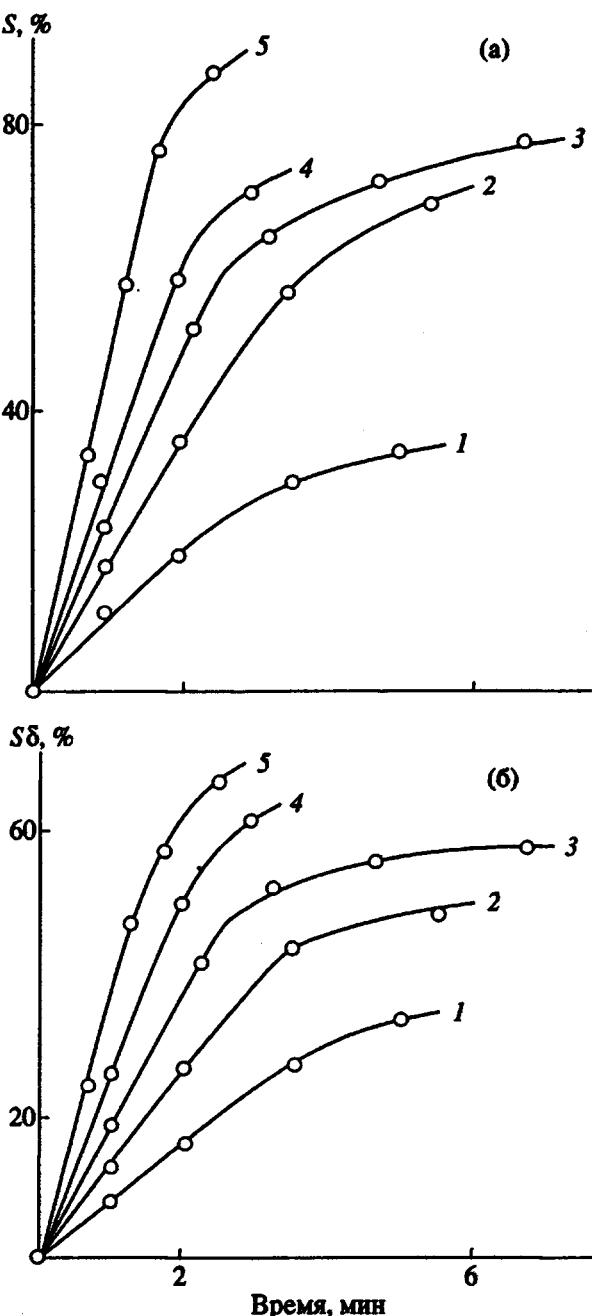


Рис. 1. Зависимости конверсии мономера (а) и произведения конверсии мономера на эффективность прививки (б) от времени для привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте при $\text{pH} 4$, температуре 60°C , начальной концентрации пероксида водорода 44 ммоль/л , лигносульфоновой кислоты 30 г/л и мономера 0.235 (1); 0.489 (2); 0.703 (3); 1.01 (4) и 1.265 моль/л (5).

На протекание реакции прививки мономера к лигнину (4) свидетельствует высокая эффективность прививки (до 60–80%) при достаточно низкой конверсии мономера. В пользу протекания реакций (7), (8) свидетельствует снижение ММ

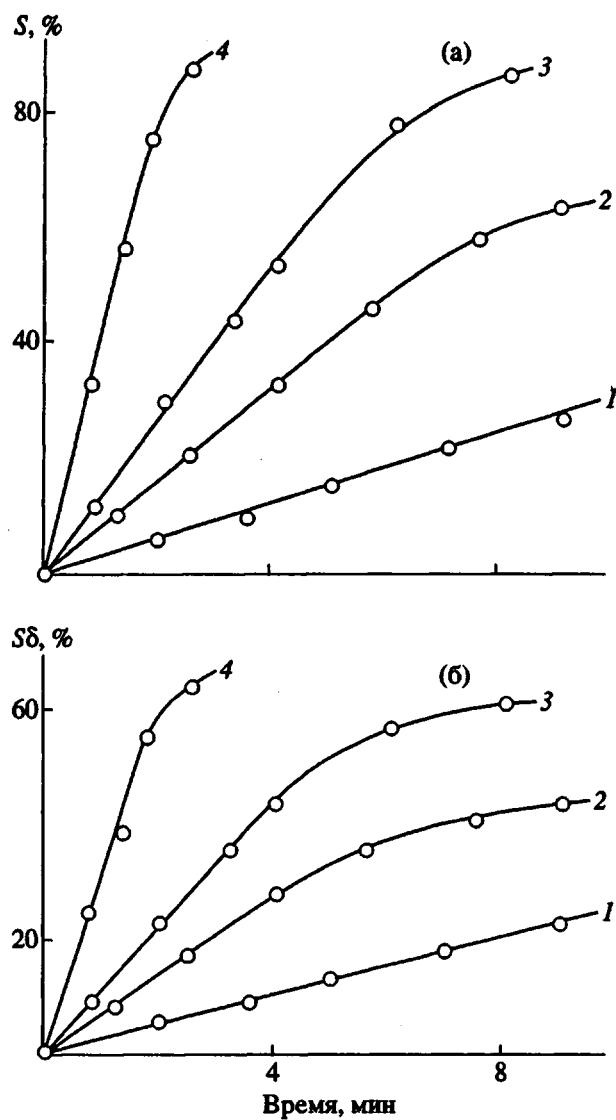


Рис. 2. Зависимости конверсии мономера (а) и производности прививки (б) от времени для привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте при pH 4, начальной концентрации пероксида водорода 44 ммоль/л, лигносульфоновой кислоты 30 г/л, мономера 1.265 моль/л и температуре 40 (1), 45 (2), 50 (3) и 60°C (4).

винилового полимера при привитой полимеризации виниловых мономеров к препаратам лигнина [8 - 10] и его модельным соединениям [10] по сравнению с гомополимеризацией в аналогичных условиях.

Возможность протекания реакций обрыва цепи гидроксильными радикалами (12) - (14) связана с тем, что при привитой полимеризации используют достаточно высокие концентрации инициатора и относительно низкие концентрации мономера. Это согласуется с результатами работы [5]. Как показано в работах [17, 18], при привитой

полимеризации гидрофильных мономеров, в частности метилакрилата, к водорастворимым полимерам полимерные частицы состоят из полиакрилата, мономера и воды. Это затрудняет диффузию полимерных и олигомерных радикалов и способствует обрыву цепи первичными радикалами (в отличие от привитой полимеризации менее гидрофильных мономеров, например бутиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот, где преобладает обрыв цепи полимерными радикалами [19]).

Для выяснения вопроса о том, не связаны ли найденные частные порядки реакции с гель-эффектом, рассмотрим влияние температуры на ход кинетических кривых. Как видно из рис. 2, с понижением температуры величина предельной конверсии мономера, до которой простирается линейный участок кинетической кривой, закономерно снижается. Это свидетельствует о том, что гель-эффект не вносит заметного вклада в кинетику процесса: в противном случае с понижением температуры имела бы место обратная зависимость, так как снижение температуры должно было бы усиливать гель-эффект вследствие повышения MM поликарбатных цепей и вязкости в частицах.

Из приведенной кинетической схемы методом квазистационарных концентраций получено выражение для отношения концентраций растворящих полимерных радикалов к первичным гидроксильным радикалам

$$\frac{([P^{\cdot}] + [P_0 P^{\cdot}])^2}{[\cdot OH]} = (k_s [P_0] + k_i [M]) - \frac{(2k_d/k_{33}) [H_2O_2]}{[\cdot OH]}. \quad (15)$$

Как следует из выражения (15), с увеличением концентрации пероксида водорода отношение концентрации макрорадикалов к концентрации гидроксильных радикалов должно снижаться. Поэтому при достаточно высокой концентрации H₂O₂ может преобладать обрыв цепи первичными радикалами по реакциям (12) - (14). В этом случае скорость расходования мономера будет описываться следующим выражением, полученным из указанной кинетической модели методом квазистационарных концентраций:

$$w = -d[M]/dt = k_p [M] \{ k_d [H_2O_2] + k_r k_{12}^{-1} [M] (k_s [P_0] + k_i [M]) - k_d k_s [H_2O_2] \times [P_0] / (k_s [P_0] + k_i [M]) \} / \{ k_r k_{13} k_{12}^{-1} [M] + k_n [P_0] + k_d k_{13} [H_2O_2] / (k_s [P] + k_i [M]) \}. \quad (16)$$

Так как при привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте на начальной стадии процесса эффективность прививки

достаточно высока (достигает 70 - 80%), можно предположить, что $k_s[P_0] \gg k_i[M]$. В этом случае выражение (16) можно преобразовать к виду

$$w = (k_p k_{ri} k_s k_{12}^{-1}) [M]^2 [P_0] / (k_{ri} k_{13} k_{12}^{-1} [M] + k_n [P_0] + k_d k_{13} k_s^{-1} [H_2O_2] / [P_0]). \quad (17)$$

Исследование данного уравнения позволяет выделить два возможных случая. Если

$$[H_2O_2] / [P_0] \gg (k_{ri} k_{13} k_{12}^{-1} [M] + k_n [P_0]) k_s (k_d k_{13})^{-1}, \quad (18)$$

то

$$w = k_p k_{ri} k_s^2 (k_{12} k_{13} k_d)^{-1} [M]^2 [P_0]^2 [H_2O_2]^{-1}. \quad (19)$$

Это выражение не отвечает экспериментально найденным порядкам реакции по реагентам.

Если же

$$[H_2O_2] / [P_0] \ll (k_{13} k_{ri} k_{12}^{-1} [M] + k_n [P_0]) k_s (k_{13} k_d)^{-1}, \quad (20)$$

то скорость реакции

$$w = k_p k_{ri} k_s [M]^2 [P_0] / (k_{13} k_{ri} [M] + k_{12} k_n [P_0]), \quad (21)$$

т.е. порядок реакции по инициатору (пероксиду водорода) равен нулю, по мономеру может изменяться от единицы до двух, а по исходному полимеру – от нуля до единицы, что не противоречит экспериментальным данным. Преобразованием выражения (21) можно получить зависимость

$$[M]^2 / w = k_{12} k_n (k_p k_{ri} k_s)^{-1} + k_{13} (k_p k_s)^{-1} [M] / [P_0]. \quad (22)$$

Как видно из рис. 3, полученные экспериментальные данные ложатся на прямую в координатах уравнения (22). Это позволило определить по величине отсекаемого на оси ординат отрезка и тангенсу угла наклона прямой отношения констант скорости элементарных реакций, приведенные в таблице. Видно, что найденные по уравнению (22) и (25) отношения констант скоростей удовлетворительно согласуются между собой. Это свидетельствует в пользу справедливости предложенной кинетической модели процесса привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте.

Из полученных результатов также следует, что

$$k_{13} [M] / [P_0] \ll k_{12} k_n / k_{ri}. \quad (23)$$

Это позволяет упростить уравнение (21) до следующего:

$$w \approx k_p k_{ri} k_s (k_p k_{12})^{-1} [M]^2,$$

согласующегося с экспериментально найденными порядками реакции по реагентам.

Из предложенной кинетической схемы методом квазистационарных концентраций с учетом выражений (20) и (23) получено уравнение скоро-

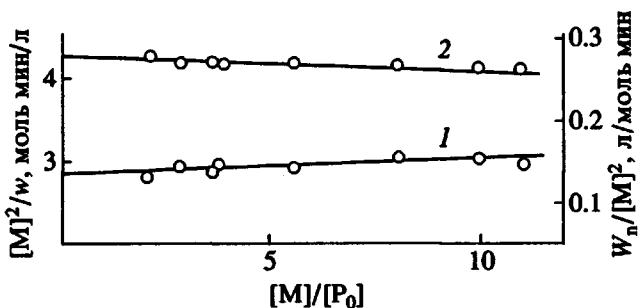


Рис. 3. Зависимости общей скорости полимеризации метилакрилата в растворе лигносульфоновой кислоты (1) и скорости собственно прививки (2) от концентрации реагентов в координатах уравнения (22) (1) и уравнения (25) (2) при начальной концентрации инициатора 44 ммоль/л, pH 4 и температуре 60°C.

сти собственно прививки мономера к лигносульфоновой кислоте

$$w_n = k_p [P_0 P^\cdot] [M] = k_{ri} k_s k_p (k_{12} k_n)^{-1} [M]^2 - k_{13} k_{ri}^2 k_s k_p (k_{12} k_n)^{-2} [M]^3 / [P_0], \quad (24)$$

которое можно привести к виду

$$w_n / [M]^2 = k_{ri} k_s k_p (k_{12} k_n)^{-1} - k_{13} k_{ri}^2 k_s k_p (k_{12} k_n)^{-2} [M] / [P_0]. \quad (25)$$

Из рис. 3 видно, что экспериментальные данные ложатся на прямую в координатах уравнения (25). По тангенсу угла наклона прямой и отсекаемому на оси ординат отрезку найдены комбинации констант скорости элементарных реакций, приведенные в таблице. Видно, что найденные по уравнению (22) и (25) отношения констант скоростей удовлетворительно согласуются между собой. Это свидетельствует в пользу справедливости предложенной кинетической модели процесса привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте.

Комбинация констант скоростей элементарных реакций привитой полимеризации метилакрилата к лигносульфоновой кислоте при 60°C

Отношение констант скоростей	По уравнению (22)	По уравнению (25)
$k_n k_{12} (k_{ri} k_p k_s)^{-1}$, моль мин/л	2.85 ± 0.06	-
$k_{ri} k_p k_s (k_n k_{12})^{-1}$, л/моль мин	0.351 ± 0.008	0.272 ± 0.003
$k_{13} (k_p k_s)^{-1}$, моль мин/л	0.017 ± 0.004	0.011 ± 0.002
$(k_{ri}^2 k_p k_s k_{13} (k_n k_{12})^{-2}) \times 10^3$, л/моль мин	-	0.85 ± 0.16

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вольфович С.И., Васильев Е.В., Розенберг Л.В., Малыгина Т.П., Берлин Ад.А. А. с. 492261 СССР // Б. И. 1975. № 1. С. 6.
2. Шестопалов В.Е., Берлин Ад.А., Бугаец М.И. // Полимеры в технологических процессах обработки металлов. Киев: Наукова думка, 1977. С. 64.
3. Сатаев И.К., Тихонова Л.Е., Алиев Т.А., Ахмедов К.С. // Гидролизная и лесохимическая пром-сть. 1974. № 7. С. 3.
4. Розенберг Л.В., Берлин Ад.А., Визгерт Р.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 1. С. 112.
5. Берлин Ад.А., Чернявская С.Б. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 3. С. 320.
6. Браунс Ф.Э., Браунс Д.А. Химия лигнина: М.: Лесная пром-сть, 1964.
7. Калякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. Руководство по приготовлению неорганических реагентов и препаратов в лабораторных условиях: М.: Химия, 1974.
8. Золднерс Ю.А., Сурна Я.А., Тирзиня Ю.Э. // Химия древесины. 1975. № 5. С. 116.
9. Phillips R.B., Brown W., Stannett V.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. № 1. P. 1.
10. Phillips R.B., Brown W., Stannett V.T. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 2. P. 443.
11. Кисленко В.Н., Положинец В.В., Берлин Ад.А. // Химия древесины. 1985. № 1. С. 110.
12. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 5. С. 949.
13. Foley W.T., Giguere P.A. // Canad. J. Chem. 1951. V. 29. № 1. P. 123.
14. Gross P.M., Taylor W.A. // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 5. P. 2075.
15. Stone T.J., Waters W.A. // J. Chem. Soc. A-1. 1964. P. 213.
16. Нонхилел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М.: Мир, 1977.
17. Кисленко В.Н., Мучко Л.М., Берлин Ад.А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 129.
18. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 546.
19. Кисленко В.Н., Берлин Ад.А. // Укр. хим. журн. 1987. Т. 53. № 9. С. 993.

Kinetics of Grafting of Methyl Acrylate to Lignosulfonic Acid

V. N. Kislenko and Ad. A. Berlin

L'vov Polytechnical Institute, ul. Mira 12, L'vov, 290646 Ukraine

Abstract – The kinetics of polymerization of methyl acrylate in the presence of lignosulfonic acid and grafting of this monomer to lignosulfonic acid were studied. The grafting reaction is about second-order in monomer, and about zero-order, in lignosulfonic acid and initiator. The apparent activation energy is 106 and 108 kJ/mol for polymerization and grafting, respectively. A kinetic scheme is proposed to describe the observed regularities.