

УДК 541(74+127):547.39

КИНЕТИКА ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К ПОЛИАКРИЛАМИДУ

© 1998 г. Э. И. Курятников, В. Н. Кисленко, Ад. А. Берлин

Государственный университет "Львовская политехника"
290646 Львов, ул. С. Бандери, 12

Поступила в редакцию 02.12.97 г.
Принята в печать 26.02.98 г.

Показано, что в ходе привитой полимеризации метилакрилата к полиакриламиду в водном растворе при $\text{pH} < 7$ наряду с прививкой протекает окислительный гидролиз привитого сополимера с образованием полиметилакрилата. Порядок реакции на начальной стадии для общего процесса полимеризации и собственно прививки составляет 1.6 и 1.3 по мономеру, 0.5 и 0.6 по полиакриламиду и равен нулю по инициатору. Эффективная энергия активации – 51 кДж/моль для общего процесса полимеризации и 45 кДж/моль для собственно прививки. Предложена кинетическая схема, описывающая наблюдаемые закономерности привитой полимеризации на начальной стадии процесса.

При привитой полимеризации виниловых мономеров к полиакриламиду (ПАА) и его аминоалкилированным производным образуются стабильные водные дисперсии, пригодные для непосредственного использования в качестве пленкообразующих [1], компонентов печатных паст [2] и для увлажнения форм при офсетной печати [3]. В связи с этим исследовано влияние условий синтеза и концентраций реагирующих веществ на характеристики получаемых привитых сополимеров [4–7]. Однако исследованию кинетики привитой полимеризации и собственно прививки акрилатов к ПАА достаточно внимания не уделялось.

Цель настоящей работы – изучение кинетических закономерностей полимеризации метилакрилата в водном растворе ПАА и собственно его прививки к ПАА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали очищенный по методике [8] свежеперегнанный в инертной атмосфере метилакрилат, ПАА с $M = 1.6 \times 10^5$, переосажденный ацетоном. Инициатором полимеризации служил персульфат аммония, переосажденный из воды. Полимеризацию проводили в инертной атмосфере при начальной концентрации мономера 0.18–0.54 моль/л, ПАА 0.068–0.2 моль/л, инициатора 3–12 ммоль/л, начальном pH среды 7.8 и температуре 60–75°C. Конверсию мономера измеряли гравиметрически, а также иодометрическим методом (результаты обоих методов согласуются между собой), а эффективность прививки – путем избирательной экстракции гомополимера метилакрилата ацетоном в аппарате Сокслета в течение 60 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При привитой полимеризации метилакрилата к ПАА зависимость конверсии мономера от времени на начальном участке линейна (рис. 1а). Увеличение концентрации мономера, ПАА и температуры приводит к возрастанию начальной скорости реакции. Рассчитанные по начальным скоростям процессы порядки реакции для общего процесса полимеризации оказались равными 1.6

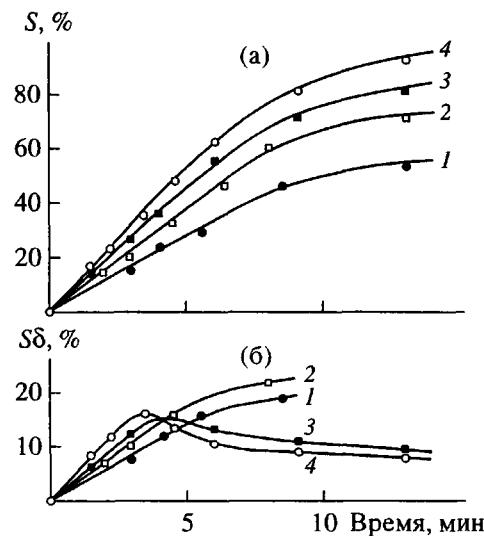


Рис. 1. Зависимости конверсии мономера (а) и произведения конверсии мономера на эффективность прививки (б) от времени для привитой полимеризации метилакрилата к ПАА при 70°C, начальной концентрации персульфата аммония 6 ммоль/л, ПАА 0.2 моль/л и мономера 0.18 (1), 0.36 (2), 0.45 (3) и 0.54 моль/л (4).

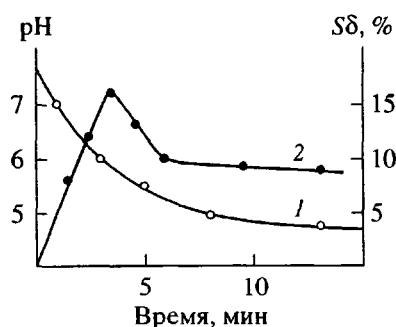


Рис. 2. Зависимости pH реакционной среды (1) и произведения конверсии мономера на эффективность прививки (2) от времени для привитой полимеризации метилакрилата к ПАА при 70°C начальной концентрации персульфата аммония 6 ммоль/л, ПАА 0.2 моль/л и мономера 0.54 моль/л.

по мономеру, 0.5 – по исходному полимеру и нуль – по инициатору. Эффективная энергия активации составляет 51 ± 6 кДж/моль.

Зависимость произведения конверсии мономера S на эффективность прививки δ , характеризующего процесс собственно прививки, описывается кривыми более сложного характера, которые, однако, на начальном участке также линейны (рис. 1б). При низких концентрациях персульфата аммония и мономера (кривые 1, 2) и при высоких конверсиях кривые выходят на насыщение. В остальных случаях кривые зависимости произведения конверсии мономера на эффективность прививки проходят через максимум (рис. 1б, кривые 3, 4). Это может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, заметным увеличением скорости гомополимеризации мономера в мономерно-полимерных частицах, образующихся на первой стадии. Такое явление характерно для эмульсионной привитой полимеризации к водорастворимым полимерам [9]. Второй причиной, по-видимому, является протекание процесса гидролитического окисления ПАА по амидной группе в кислой среде с отщеплением привитого полиметилакрилата.

Исследование влияния pH среды на образование привитого сополимера показало, что в процессе привитой полимеризации происходит заметное снижение pH реакционной среды с 7.8 до 4.5 (рис. 2, кривая 1) за счет сульфат-ионов, появляющихся в результате распада персульфат-иона. Уменьшение содержания привитого сополимера наблюдалось лишь при $\text{pH} < 6$ (рис. 2, кривая 2).

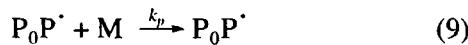
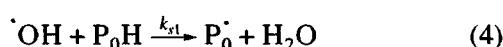
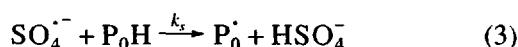
Дополнительным подтверждением протекания гидролитического окисления привитого сополимера в кислой среде является тот факт, что при проведении процесса при pH, близком к семи, путем непрерывной нейтрализации образующих-

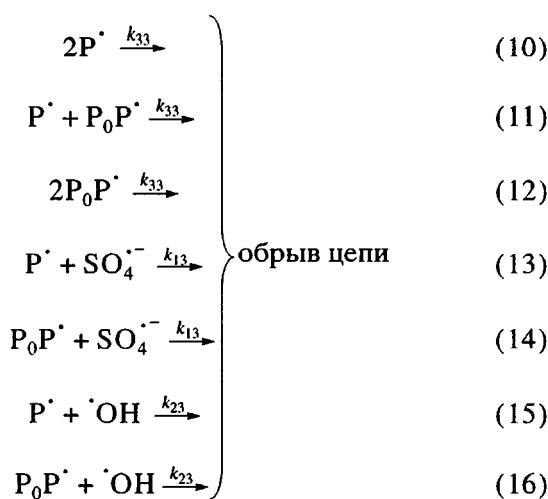
ся сульфат-ионов раствором аммиака, максимума на кривых зависимости $S\delta$ от времени не наблюдается даже при высоких концентрациях мономера и инициатора.

Содержание привитого сополимера при гидролитическом окислении снижается до определенной величины, а затем остается практически постоянным (рис. 1б, кривые 3, 4). Это свидетельствует о том, что гидролизу подвергается не весь образовавшийся привитой сополимер. Последнее позволило предположить возможность образования как амидных связей между исходным ПАА и привитыми полиметилакрилатными цепями, так и связей С–С, которые практически не подвергаются гидролизу. Отсутствие максимума на зависимости $S\delta$ от времени для низких концентраций мономера в реакционной смеси, очевидно, обусловлено небольшим содержанием амидных связей между исходным и привитым полимерами в этом случае.

Рассчитанные по начальным скоростям порядки реакции собственно прививки оказались равными 1.3 по мономеру, 0.6 по полиметилакрилату и нулю по инициатору. Эффективная энергия активации составляет 45 ± 4 кДж/моль.

На основании литературных [9, 10] и полученных нами результатов можно предложить следующую кинетическую схему процесса на начальной стадии:





Здесь P_0H и P_0^\cdot – исходный поликарбамид и его радикал, M – мономер, P^\cdot и P_0P^\cdot – растущие макрорадикалы гомополимера и привитого сополимера соответственно.

При привитой полимеризации гидрофильных мономеров (в частности, метилакрилата) к водорастворимым полимерам по крайней мере на начальной стадии, полимерные частицы состоят из полиметилакрилата, мономера и воды [11]. Это затрудняет диффузию полимерных и олигомерных радикалов в них и способствует обрыву цепи первичными сульфатными и гидроксильными радикалами. Кроме того, возможность обрыва цепи по реакциям (13)–(16) обусловлена высокой концентрацией инициатора и низкими концентрациями исходного полимера и мономера в реакционной среде.

Из приведенной кинетической схемы методом квазистационарных концентраций получено выражение для скорости изменения конверсии мономера:

$$w_0 = k_p[M](k_d[S_2O_8^{2-}]/k_{33})^{1/2}[-F + (F^2 + 1)^{1/2}], \quad (17)$$

где $F = (k_d[S_2O_8^{2-}]/k_{33})^{1/2}[k_{31} + k_{32}/(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M])]/(k_w + k_s[P_0H] + k_i[M])$.

Так как в процессе привитой полимеризации метилакрилата к ПАА использовались достаточно высокие концентрации персульфата аммония, можно ожидать, что выполняется условие

$$F^2 \gg 1 \quad (18)$$

В таком случае разложением в ряд выражения (17) и с учетом первых двух его членов можно получить уравнение (19)

$$w_0 = k_p[M](k_w + k_s[P_0H] + k_i[M])(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M])/[k_{31}(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M])k_{32}] \quad (19)$$

Выражение для скорости собственно прививки может быть найдено из кинетической схемы с учетом неравенства (18)

$$w_g = k_p[P_0H][M][k_s(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) + k_{s1}k_w]/[k_{31}(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) + k_{32}k_w] \quad (20)$$

Формулы (19) и (20) являются достаточно сложными, поэтому был проведен их предварительный анализ. Если в процессе привитой полимеризации преобладает обрыв цепи гидроксильными радикалами, то

$$k_{31}(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) \ll k_{32}k_w \quad (21)$$

В таком случае уравнения (19) и (20) можно преобразовать к виду

$$w_0 = k_p[M](k_w + k_s[P_0H] + k_i[M])(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M])/k_{32} \quad (22)$$

$$w_g = k_p[P_0H][M][k_s(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) + k_{s1}k_w]/(k_{32}k_w) \quad (23)$$

Как видно из выражения (22) порядок реакции для общего процесса полимеризации может изменяться в пределах от 1 до 3 по мономеру, от 0 до 2 по ПАА при нулевом порядке по инициатору. Порядок реакции собственно прививки в соответствии с выражением (23) изменяется от 1 до 2 по мономеру и исходному полимеру и равен нулю по инициатору. Экспериментально найденный порядок по ПАА для реакции собственно прививки составляет 0.6, что не отвечает сделанной выше оценке. Таким образом, выражения (22) и (23) не описывают экспериментальные данные.

Если в процессе привитой полимеризации преобладает обрыв цепи сульфатными ион-радикалами, то

$$k_{31}(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) \gg k_{32}k_w \quad (24)$$

и выражения (19), (20) преобразуются в уравнения

$$w_0 = k_p[M](k_w + k_s[P_0H] + k_i[M])/k_{31} \quad (25)$$

$$w_g = k_p[P_0H][M][k_s(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M]) + k_{s1}k_w]/[k_{31}(k_{s1}[P_0H] + k_{i1}[M])] \quad (26)$$

Из выражения (25) следует, что для общего процесса полимеризации порядок по мономеру может изменяться от 1 до 2, по ПАА – от 0 до 1, а по инициатору он равен нулю. Для процесса собственно прививки порядок по мономеру и исходному полимеру может изменяться от 0 до 2, а по инициатору он равен нулю в соответствии с выражением (26). Экспериментально найденные величины порядков реакции для привитой полимеризации метилакрилата к ПАА лежат в данном интервале.

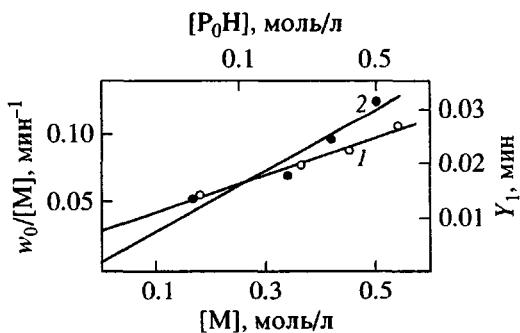


Рис. 3. Зависимости скорости полимеризации метилакрилата в водном растворе ПАА от концентрации мономера в координатах уравнения (27) (1) и концентрации ПАА в координатах уравнения (28) (2) при 70°C, начальной концентрации персульфата аммония 6 ммол/л и ПАА 0.2 моль/л.

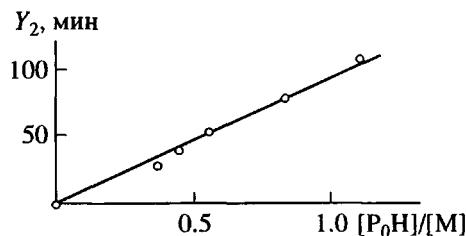


Рис. 4. Зависимость скорости собственно прививки от концентрации реагентов в координатах уравнения (29) при 70°C и начальной концентрации персульфата аммония 6 ммол/л.

Выражение (25) можно преобразовать к виду

$$w_0/[M] = k_p/k_{31}(k_w + k_s[P_0H]) + k_p k_i/k_{31}[M] \quad (27)$$

Как видно из рис. 3 (кривая 1), экспериментальные данные по привитой полимеризации метилакрилата к ПАА при постоянной концентрации исходного полимера и инициатора хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (27) (коэффициент корреляции равен 0.992, что выше критического 0.990 для уровня значимости 0.01). Найденное по тангенсу угла наклона отношение констант скорости $k_p k_i/k_{31}$ оказалось равным 0.14 ± 0.01 л/моль.

Из выражения (27) получено уравнение

$$Y_1 = k_p k_w/k_{31} + k_p k_s/k_{31}[P_0H], \quad (28)$$

где $Y_1 = w_0/[M] - k_p k_i/k_{31}[M]$.

Как видно из рис. 3 (кривая 2) экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую в координатах уравнения (28) (коэффициент корреляции 0.946, что выше критического 0.874 для уровня значимости 0.01). Отсекаемый на оси ординат отрезок близок к нулю, а величина отношения констант скорости $k_p k_w/k_{31}$ находится в пределах

ошибки эксперимента. По тангенсу угла наклона было найдено отношение констант скорости $k_p k_s/k_{31}$, равное 0.14 ± 0.04 л/моль.

Преобразованием уравнения (26) получено выражение

$$Y_2 = k_{31} k_{i1}/(k_p k_{s1} k_w) + k_{s1}/(k_p k_w)[P_0H]/[M], \quad (29)$$

где $Y_2 = [w_g/([M][P_0H]) - k_p k_s/k_{31}]^{-1}[M]^{-1}$

Рисунок 4 иллюстрирует справедливость выражения (29), при этом экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую, проходящую через начало координат (коэффициент корреляции составляет 0.983, что выше критического 0.874 для уровня значимости 0.01). Следовательно, отношение констант скорости $k_{31} k_{i1}/(k_p k_{s1} k_w)$ близко к нулю. По тангенсу угла наклона найдено отношение констант скорости $k_{s1}/(k_p k_w)$, которое оказалось равным 95 ± 8 .

Полученные данные свидетельствуют о том, что инициирование привитой полимеризации метилакрилата к ПАА протекает как с участием сульфатных ион-радикалов, так и гидроксильных радикалов, обрыв цепи в основном происходит за счет взаимодействия растущего полимерного радикала с сульфатным ион-радикалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пат. 3026289 США. 1962 // Chem. Abstrs. 1962. V. 57. P. 1076.
- Пат. 3026293 США. 1962 // Chem. Abstrs. 1962. V. 57. P. 1086.
- Коростылева Р.М., Синяков Н.И., Лабинский В.С., Трахтенберг С.И., Визгерт Р.В. // Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наукова думка, 1971. С. 115.
- Bolto B.A., Jackson M.B. // J. Macromol. Sci. A. 1978. V. 12. № 5. P. 745.
- Коростылева Р.Н., Трахтенберг С.И., Визгерт Р.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1972. № 7. С. 1072.
- Трахтенберг С.И., Коростылева Р.Н. // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52. № 4. С. 892.
- Трахтенберг С.И., Коростылева Р.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 1. С. 45.
- Григорьев А.П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс. М.: Высшая школа, 1964.
- Berlin Ad.A., Kislenko V.N. // Progr. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 765.
- Kislenko V.N., Berlin Ad.A. // Cell. Chem. Technol. 1992. V. 26. № 4. P. 387.
- Кисленко В.Н., Мучко Л.М., Берлин Ад. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 129.

**The Kinetics of Grafting Polymerization
of Methyl Acrylate to Poly(acrylamide)****E. I. Kuryatnikov, V. N. Kislenko, and Ad. A. Berlin**

*"Lviv Polytechnics" State University,
ul. S. Bandery 12, Lviv, 290646 Ukraine*

Abstract—It was shown that the oxidative hydrolysis of the graft copolymer to form poly(methyl acrylate) proceeds along with grafting in the course of the grafting polymerization of methyl acrylate onto poly(acrylamide) in an aqueous solution at pH < 7. The reaction order determined at the initial stage for the whole polymerization process and for the grafting per se was found to be 1.6 and 1.3, respectively, with respect to monomer, 0.5 and 0.6 with respect to poly(acrylamide), and zero with respect to initiator. The effective activation energies for the whole polymerization process and for the grafting per se were 51 and 45 kJ/mol, respectively. The kinetic scheme describing the laws of the grafting polymerization in the initial stage of the process is suggested.