

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛАКРИЛАТА К НИТРОЛИГНИНУ И СУНИЛУ

Ад. А. Берлин, С. Б. Чернявская

Изучение привитой полимеризации виниловых мономеров к производным гидролизного лигнина (нитролигнину, сунилу) привлекает внимание исследователей в связи с возможностью использования продуктов реакции, например, в качестве реагентов для буровых глинистых растворов и структурообразователей для почв, содержащих усваиваемый растениями азот [1—3]. Это способствует решению проблемы практического применения производных гидролизного лигнина, являющегося крупнотоннажным отходом гидролизного производства.

Кинетика привитой полимеризации мономеров к водорастворимым производным гидролизного лигнина в литературе не описана. Цель настоящего исследования состояла в определении кинетических параметров привитой полимеризации одного из промышленных акриловых мономеров — метилакрилата (МА) — к нитролигнину (НЛ) и сунилу, а также в обосновании результатов с помощью кинетической схемы реакции. Характеристика и метод очистки НЛ и сунила приведены в [4, 5], мономер после очистки от ингибитора [6] перегоняли под вакуумом в токе инертного газа, инициатор (H_2O_2) очищали, как описано в [7]. Эмульгатор — натриевую соль ди-(2-этил)гексилового эфира сульфоянтарной кислоты — вводили в концентрации (2,2 ммоль/л) ниже ККМ

Таблица 1

Зависимость суммарной скорости привитой полимеризации метилакрилата к нитролигнину и сунилу от температуры, концентрации инициатора, мономера и исходного полимера*

| t, °C | [H ₂ O ₂] | [M] | [P ₀], г/л | ω · 10 ⁵ , моль/(л · с) | |
|-------|----------------------------------|-----|------------------------|------------------------------------|----------|
| | ммоль/л | | | к НЛ | к сунилу |
| 50 | 2,74 | 131 | 5,78 | — | 1,88 |
| 60 | 2,74 | 131 | 5,78 | 2,15 | 3,42 |
| 65 | 2,74 | 131 | 5,78 | 2,97 | — |
| 70 | 2,74 | 131 | 5,78 | 4,13 | 6,18 |
| 60 | 1,37 | 131 | 5,78 | 1,28 | 2,18 |
| 60 | 2,74 | 131 | 5,78 | 2,15 | 3,42 |
| 60 | 5,47 | 131 | 5,78 | 3,50 | 5,90 |
| 60 | 2,74 | 131 | 5,78 | 2,15 | 3,42 |
| 60 | 2,74 | 163 | 5,78 | 3,23 | 5,67 |
| 60 | 2,74 | 196 | 5,78 | 4,73 | 7,65 |
| 60 | 2,74 | 131 | 2,41 | 1,43 | 2,42 |
| 60 | 2,74 | 131 | 3,85 | 1,50 | 2,87 |
| 60 | 2,74 | 131 | 5,78 | 2,15 | 3,42 |
| 60 | 2,74 | 131 | 7,70 | 2,42 | 3,82 |

* Погрешность определения скорости достигала $\pm 0,10 \cdot 10^{-5}$ моль/(л · с).

для обеспечения гомогенного и исключения мицеллярного механизма образования частиц [8]. Инертным газом служил очищенный азот, степень очистки реагентов от кислорода контролировали методом ГЖХ по [5]. Дилатометрические исследования кинетики осуществляли в ацетатном буфере с рН 4,05, как описано в [9].

Дилатометрические кривые привитой полимеризации МА к НЛ и сунилу выражаются аналогичными S-образными кривыми (рис. 1, 2). Соответствующие дифференциальные кривые скорости конверсии отра-

жают характерные для эмульсионной полимеризации три стадии процесса, причем стадия постоянной скорости продолжается до конверсии МА 20—45 %. Согласно [10, 11], критерием оценки влияния условий реакции на ее скорость было выбрано значение скорости на этом стационарном участке. Суммарная скорость процесса заметно растет с увеличением температуры или концентрации реагентов (табл. 1). Более низкую скорость реакции в случае НЛ можно объяснить присутствием

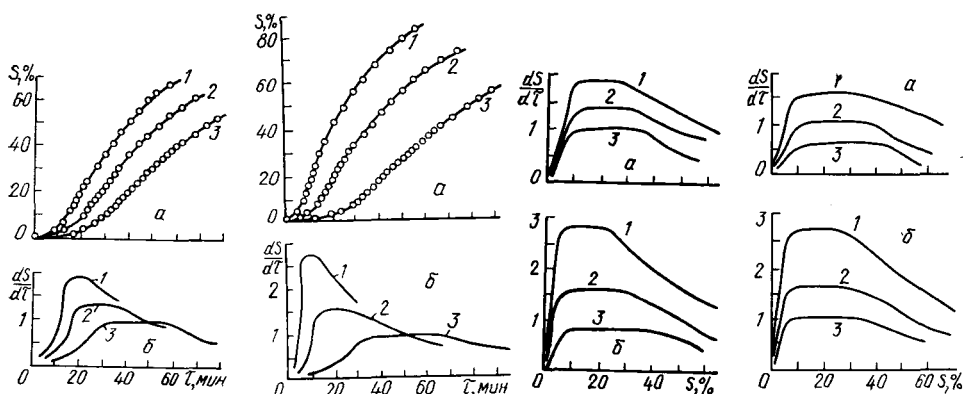


Рис. 1. Зависимость степени конверсии метилакрилата S (а) и скорости конверсии (б) от времени для привитой полимеризации к НЛ при температуре, °С: 1—70; 2—65; 3—60. (Концентрация МА — 131 ммоль/л, H_2O_2 — 2,74 ммоль/л; НЛ — 5,78 г/л; рН 4,05.)

Рис. 2. Зависимость степени конверсии метилакрилата S (а) и скорости конверсии (б) от времени для привитой полимеризации к сунилу при температуре, °С: 1—70; 2—60; 3—50. (Концентрация МА — 131 ммоль/л, H_2O_2 — 2,74 ммоль/л, сунилу — 5,78 г/л; рН 4,05.)

Рис. 3. Зависимость скорости конверсии МА от глубины превращения мономера для привитой полимеризации к НЛ (а) и сунилу (б). Обозначения кривых те же, что и на рис. 1, 2 соответственно.

Рис. 4. Зависимость скорости конверсии МА от глубины превращения мономера для привитой полимеризации к НЛ (а) и сунилу (б) при концентрации H_2O_2 , ммоль/л; 1—5,47; 2—2,74; 3—1,37. (Концентрация МА — 131 ммоль/л, лигнина — 5,78 г/л; $t = 60$ °; рН 4,05.)

в нем ингибирующих полимеризацию хиноидных группировок, образовавшихся при окислении гидролизного лигнина азотной кислотой в процессе получения нитролигнина.

Порядок реакции по инициатору n_I , мономеру n_M и исходному полимеру n_0 найден из логарифмической зависимости скорости от концентрации, а эффективная энергия активации — по зависимости Аррениуса, откуда получены выражения для суммарной скорости привитой полимеризации МА к НЛ и сунилу:

$$\omega_n = k_n [I]^{0,73} [M]^{1,94} [P_0]^{0,48}, E_{акт} = 62 \pm 6 \text{ кДж/моль}; \quad (1)$$

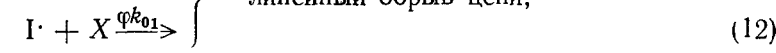
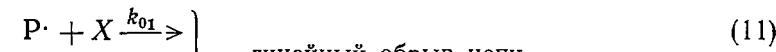
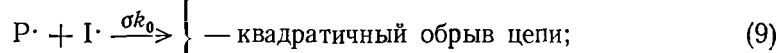
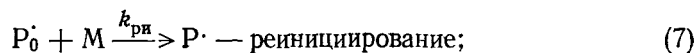
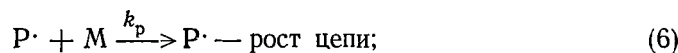
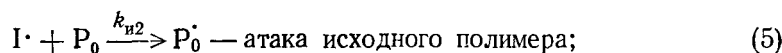
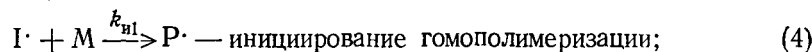
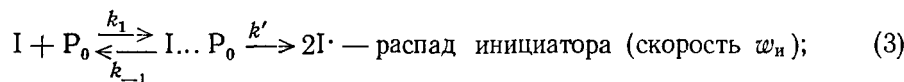
$$\omega_c = k_c [I]^{0,72} [M]^{1,99} [P_0]^{0,40}, E_{акт} = 55 \pm 4 \text{ кДж/моль}. \quad (2)$$

Поскольку в нашей системе концентрация мономера не превышала его растворимость в воде и отсутствовали мономерные капли, причиной появления стадии постоянной скорости не может быть установление истинного равновесия или стационарного режима. Появление этой стадии может быть обусловлено гель-эффектом, когда падение концентрации мономера в латексных частицах в течение определенного периода компенсируется ростом содержания в них радикалов вследствие затруднения обрыва цепи с увеличением размера частиц и вязкости в зоне реакции [12]. С таким выводом согласуется расширение интервала постоянной скорости со снижением температуры и концентрации инициатора (рис. 3, 4), так как возрастающие при этом молекулярная масса и вязкость в частицах способствуют усилению гель-эффекта. Это дает основание отнести рассматриваемые процессы к третьему предель-

ному случаю эмульсионной полимеризации, когда скорость процесса можно описать обычным уравнением гомогенной кинетики радикальной полимеризации [13].

Порядок по мономеру больше 1 в выражениях (1) и (2), по-видимому, связан с участием первичных радикалов в обрыве цепи [14], а величина порядка по инициатору выше 0,5 свидетельствует о вкладе линейного обрыва в общий процесс обрыва цепи [15]. В литературе имеются сведения о возможности обрыва полимерных цепей лигнином в процессе привитой полимеризации (см., например, [16]).

С учетом сказанного и того обстоятельства, что образование радикалов в системе $H_2O_2 - НЛ$ происходит по реакции (3) [5], можно представить привитую полимеризацию МА к водорастворимым производным гидролизного лигнина в виде следующей схемы:



где X — центры обрыва цепи лигнина,

$$\omega_i = k [I] [P_0]. \quad (13)$$

Полагали, что на стационарном участке полимеризация протекает в полимерно-мономерных частицах (или их поверхностной зоне), поэтому полимеризацией и обрывом цепи в водной фазе можно пренебречь. Следовательно, скорость поступления первичных радикалов в частицы пропорциональна скорости образования радикалов в водной фазе (13).

Из приведенной схемы для условия длинных цепей скорость расходования мономера равна:

$$\omega = k_p [P \cdot] [M]. \quad (14)$$

Поскольку не удалось произвести расчет этой полной схемы, рассмотрим для скорости процесса два предельных случая с учетом только квадратичного или линейного обрыва цепи и определим порядок по инициатору, мономеру и исходному полимеру по формулам:

$$n_I = d \ln \omega / d \ln [I] = [I] \cdot d \ln \omega / d [I]; \quad (15)$$

$$n_M = d \ln \omega / d \ln [M] = [M] \cdot d \ln \omega / d [M]; \quad (16)$$

$$n_0 = d \ln \omega / d \ln [P_0] = [P_0] \cdot d \ln \omega / d [P_0]. \quad (17)$$

Расчет приведенной схемы для стационарных условий приводит к выражению

$$\omega = \frac{k_p \omega_i^c [M]}{K^c} \cdot \frac{A}{A+B}, \quad (18)$$

где $A = k_{n1}[M] + k_{n2}[P_0]$; $c = 1/2$ и $c = 1$; $K = k_0$ и $K = k_{01}$; $B = \sigma(k_0\omega_n)^{1/2}$ и $B = \varphi k_{01}$ для квадратичного и линейного обрывов цепи* соответственно.

Учитывая только реакции (8)–(10) квадратичного обрыва цепи ($c = 1/2$), получаем из выражений (15)–(18) такие уравнения:

$$n_I = 0,5 - 0,5\sigma(k_0\omega_n)^{1/2}/[A + \sigma(k_0\omega_n)^{1/2}]; \quad (19)$$

$$n_M = 1 + k_{n1}[M]/A - k_{n1}[M]/[A + \sigma(k_0\omega_n)^{1/2}]; \quad (20)$$

$$n_0 = \frac{1}{2} + \frac{k_{n2}[P_0]}{A} - \frac{k_{n2}[P_0] + 0,5\sigma(k_0\omega_n)^{1/2}}{A + \sigma(k_0\omega_n)^{1/2}}. \quad (21)$$

Если превалирует квадратичный обрыв цепи первичными радикалами, так что $\sigma \gg A/(k_0\omega_n)^{1/2}$, то из (19)–(21) находим

$$n_I = 0; \quad (22)$$

$$n_M = 1 + k_{n1}[M]/(k_{n1}[M] + k_{n2}[P_0]); \quad (23)$$

$$n_0 = k_{n2}[P_0]/(k_{n1}[M] + k_{n2}[P_0]). \quad (24)$$

Из этих выражений следует, что порядок по мономеру и исходному полимеру зависит от отношений между их концентрациями и константами скоростей реакций (4) и (5). Для двух крайних случаев, когда

$$[M]/[P_0] \gg k_{n2}/k_{n1} \text{ и } [M]/[P_0] \ll k_{n2}/k_{n1}, \quad (25)$$

выражения (22)–(24) преобразуются в соотношения (26) и (27) соответственно (табл. 2). Если в квадратичном обрыве цепи участвуют только макрорадикалы и не происходит обрыва первичными радикалами ($\sigma = 0$), то из (19)–(21) следует соотношение (28). Обобщение сказанного позволяет заключить, что при квадратичном обрыве цепи с участием как первичных, так и макрорадикалов учет зависимостей (26)–(28) приводит к соотношению (29) (см. табл. 2).

Таблица 2

Порядок по инициатору, мономеру и исходному полимеру для привитой полимеризации с квадратичным обрывом цепи

| Условия процесса | n_I | n_M | n_0 | Соотношение |
|---|-------|-------|-------|-------------|
| Превалирование обрыва цепи первичными радикалами: | | | | |
| $[M]/[P_0] \gg k_{n2}/k_{n1}$ | 0 | 2 | 0 | (26) |
| $[M]/[P_0] \ll k_{n2}/k_{n1}$ | 0 | 1 | 1 | (27) |
| Превалирование обрыва цепи макрорадикалами | 1/2 | 1 | 1/2 | (28) |
| Обрыв цепи первичными и макрорадикалами | 0–1/2 | 1–2 | 0–1 | (29) |

Учитывая только линейный обрыв цепи по реакциям (11) и (12) ($c = 1$), из выражений (15)–(18) получаем уравнения

$$n_I = 1; \quad (30)$$

$$n_M = 1 + k_{n1}[M]/A - k_{n1}[M]/(A + \varphi k_{01}); \quad (31)$$

$$n_0 = 1 + k_{n2}[P_0]/A - k_{n2}[P_0]/(A + \varphi k_{01}). \quad (32)$$

Если преобладает линейный обрыв первичных радикалов на лигнине по реакции (12), так что $\varphi \gg A/k_{01}$, то уравнения (31) и (32) пре-

* При этом пренебрегали изменением концентрации обрывающих цепь центров лигнина, содержание которых, очевидно, намного превышает концентрацию радикалов в системе.

образуются:

$$n_M = 1 + k_{и1} [M] / (k_{и1} [M] + k_{и2} [P_0]); \quad (33)$$

$$n_0 = 1 + k_{и2} [P_0] / (k_{и1} [M] + k_{и2} [P_0]). \quad (34)$$

Отсюда для двух крайних случаев, указанных выражениями (25), из (30) и (33), (34) получаем соотношения (35) и (36) соответственно (табл. 3). Если же пренебречь линейным обрывом первичных радикалов ($\phi=0$), то из (30)—(32) следует соотношение (37). Учитывая возможность линейного обрыва цепи первичными и макрорадикалами, из выражений (35)—(37) можно получить соотношение (38).

Таблица 3

Порядок по инициатору, мономеру и исходному полимеру для привитой полимеризации при линейном обрыве цепи, а также с учетом квадратичного и линейного обрывов

| Условия процесса | n_I | n_M | n_0 | Соотношение |
|--|-------|-------|-------|-------------|
| Превалирование линейного обрыва цепи первичными радикалами: | | | | |
| $[M]/[P_0] \gg k_{и2}/k_{и1}$ | 1 | 2 | 1 | (35) |
| $[M]/[P_0] \ll k_{и2}/k_{и1}$ | 1 | 1 | 2 | (36) |
| Превалирование линейного обрыва цепи макрорадикалами | 1 | 1 | 1 | (37) |
| Линейный обрыв цепи первичными и макрорадикалами | 1 | 1—2 | 1—2 | (38) |
| Квадратичный и линейный обрывы цепи первичными и макрорадикалами | 0—1 | 1—2 | 0—2 | (39) |

Анализ соотношений (29) и (38) (см. табл. 2, 3) приводит к выводу, что при учете как квадратичного, так и линейного обрыва цепи, значения порядка реакции должны отвечать соотношению (39). Ему соответствуют кинетические данные по привитой полимеризации МА к НЛ и сунилу (1), (2). Таким образом, полученные экспериментальные результаты согласуются с приведенной кинетической схемой. Очевидно, в исследованных системах происходит и линейный (на лигнине), и квадратичный обрыв цепи с участием первичных радикалов.

1. *Водорастворимые* привитые сополимеры на основе производных гидролизного лигнина для буровой техники / И. К. Сатаев, Л. Е. Тихонова, Т. А. Алиев, К. С. Ахмедов.— Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1974, № 7, с. 3—4.
2. А. с. 188960 (СССР). Способ получения водорастворимых структурообразователей / К. С. Ахмедов, С. А. Сафарова.— Оpubл. в Б. И., 1966, № 23.
3. А. с. 581131 (СССР). Способ получения структуров для почв / С. И. Вольфович, Ад. А. Берлин, Е. В. Васильев, С. Б. Чернявская.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 43.
4. Берлин Ад. А., Чернявская С. Б., Черняк Б. И. Исследование сополимеров нитролигнина и сунила с полиметилметакрилатом.— Химия древесины, 1979, № 2, с. 25—28.
5. Разложение перекиси водорода в присутствии нитролигнина / Ад. А. Берлин, С. Б. Чернявская, Б. И. Черняк и др.— Химия древесины, 1981, № 4, с. 58—62.
6. Григорьев А. П. Практикум по технологии полимеризационных пластических масс.— М.: Высш. школа, 1964.—248 с.
7. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях.— М.: Химия, 1974.—407 с.
8. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии.— М.: Химия, 1980.—296 с.
9. Розенберг Л. В., Берлин Ад. А., Визгер П. В. Исследование привитой сополимеризации акриловых мономеров с лигносульфонатом.— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, 16, вып. 1, с. 112—117.
10. Берлин Ал. Ал. Вольфсон С. А. Кинетические методы в синтезе полимеров.— М.: Химия, 1973.—344 с.
11. Dunn A. S., Taylor P. A. The polymerization of vinyl acetate in aqueous solution initiated by potassium persulphate at 60 °C.— Makromol. Chem., 1965, 83, N 3, p. 207—219.

12. Берлин Ад. А., Розенберг Л. В. Об эмульсионной полимеризации акриловых мономеров.—Высокомолекуляр. соединения. Б, 1974, 16, №3, с. 217—220.
13. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / В. И. Елисеева, С. С. Иванчев, С. И. Кучанов, А. В. Лебедев.—М.: Химия, 1976.—240 с.
14. Bamford C. H., Jenkins A. D., Johnston R. Termination by primary radicals in vinyl polymerization.—Trans.—Faraday Soc., 1959, 55, N8, p. 1451—1460.
15. Берлин Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколопан Н. С. Кинетика полимеризационных процессов.—М.: Химия, 1978.—320 с.
16. Золднерс Ю. А., Сурна А. Я., Тирзиня Ю. Э. Влияние лигнина на термохимическую полимеризацию мономеров. I. Влияние щелочного лигнина березы на полимеризацию стирола в растворе ДМСО.—Химия древесины, 1975, №5, с. 116—122.

Львовский
политехнический институт

Поступила
15 апреля 1982 г.

УДК 541.64:536

СОВМЕСТИМОСТЬ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА РЕЗОРЦИНА С ОЛИГОМЕРНЫМИ КАУЧУКАМИ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ

Г. В. Высоцкая, Р. А. Веселовский, Ю. С. Кочергин, Ю. С. Зайцев, Т. Л. Маковецкая

Существенным недостатком эпоксидных полимеров является хрупкость и склонность к зарождению и росту трещин. Это ограничивает их применение в качестве связующих для армированных волокнами пластиков, а также клеев. Для повышения стойкости эпоксидных полимеров к растрескиванию в них обычно вводят пластификаторы, отвердители, придающие гибкость отвержденным полимерам, или используют эластичные эпоксидные смолы. Подобные методы модификации эпоксидных полимеров, приводящие к образованию однородных структурных систем, не позволяют, однако, получить конструкционные материалы с высокими физико-механическими свойствами вследствие существенного снижения твердости и теплостойкости.

Избежать недостатков, присущих этим методам, можно, применяя низкомолекулярные каучуки с концевыми реакционно-способными группами [1—3]. Образующийся при отверждении эпоксидной смолы, модифицированной низкомолекулярными каучуками, полимер имеет микрорегетерогенную структуру, характерной особенностью которой является наличие частиц каучука размером 1—5 мкм в эпоксидной матрице. Теплостойкость и твердость полимера при таком способе модификации изменяются незначительно. Существенно возрастает работа разрушения материала [2—4].

Физико-механические свойства многокомпонентных полимерных систем обусловлены их фазовым составом, который зависит от термодинамической совместимости компонентов. В данной работе мы впервые исследовали термодинамическую совместимость эпоксидного олигомера на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГР) с низкомолекулярными каучуками различной полярности и изучили влияние полярности каучука на совместимость с бисимидазолином себаценовой кислоты, применяемой в качестве сшивающего агента для эпоксидной смолы на основе ДГР. Для этого использовали метод обращенной газовой хроматографии. Способ приготовления образцов для исследования и методика проведения газо-хроматографических экспериментов подробно описаны в работе [5]. В качестве диглицидилового эфира резорцина был взят промышленный олигомер марки УП-637 с молекулярной массой 220 и эпоксидным числом 33,4. В качестве олигомерных каучуков использованы жидкие полибутадиеновые каучуки с концевыми карбоксильными группами: каучук СКД КТР с молекулярной массой ~2800