

1. Пат. 4.766,189 США, 1988 // РЖХим. -1989. -12Т332П.
2. Кузнецова Н.П., Каницкая Л.В., Федоров С.В., Ермакова Т.Г. // Высокомолекуляр. соединения. Б. -2001. -43, № 9. -С. 1565—1569.
3. Лачинов М.Б., Гулиашвили Т.Т., Чхеидзе Н.Р., Лекишвили Н.Г. // Там же. А. -1998. -40, № 2. -С. 215—220.
4. Корягина Е.Л. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -2002. -45, вып. 1. -С. 28—30.
5. Баерас Г.И., Гидрайтис Р.Г., Кашкин Л.В., Солучка С.Ф. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1983. -25, № 12. -С. 2626—2628.
6. Пат. 4.882,403 США, приор. Япония, МКИ⁴ С 08 F 18/20 -Опубл. 21.10.89, № 199, 957.
7. Торопцева А.М., Белгородская В.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972.
8. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолекуляр. соединения. А. -1974. -16, № 12. - С. 2635—2645.
9. Будовская Л.Д., Боярчук Ю.М., Денисов В.М. и др. // Там же. А. -1992. -34, № 7. -С. 98—103.
10. Дуфлот В.Р., Файзи Н.Х., Чикин Ю.А. // Там же. А. -1982. -24, № 11. -С. 2363—2366.
11. Шагун В.А., Торешнинова Д.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г. // Там же. А. -2002. -44, № 2. -С. 211—220.
12. Рябинин В.В., Яблонский П.О., Сухов В.Д. и др. // Там же. Б. -1997. -39, № 11. -С. 1869—1872.
13. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1971.

Донецкий национальный университет

Надійшла 20.05.2004

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРА НА СКОРОСТЬ ПРИВИТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ К КРАХМАЛУ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Исследовано влияние вязкости раствора на скорость радикально-цепного распада персульфата калия в водном растворе крахмала и привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу. Показано, что в стационарных условиях, без перемешивания, увеличение вязкости раствора приводит к снижению эффективной константы скорости распада персульфата в растворе крахмала. Скорость привитой полимеризации виниловых мономеров определяется скоростью переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала и скоростью диффузии мономера в растворе крахмала при большой концентрации персульфата калия.

Путем привитой полимеризации виниловых мономеров к полисахаридам получены стабильные водные дисперсии, которые могут быть использованы как стабилизаторы дисперсий и эмульсий, пленкообразователи для получения экологически чистых биодеградирующих пленок [1]. Этим обусловлен интерес к изучению механизма привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу и другим водорастворимым полисахаридам.

Исследование распада персульфата в водных растворах полисахаридов при перемешивании реакционной массы показало [2], что при концентрации полисахарида в растворе ниже 1—2 % скорость реакции повышается с увеличением концентрации полисахарида, а затем остается практически постоянной. Реакция протекает по радикально-цепному механизму в кинетической области. Порядок реакции по персульфату для всех полисахаридов равен 1, а по полисахариду изменяется от 0.3 до нуля с увеличением концентрации поли-

сахарида [2]. Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым полисахаридам при перемешивании реакционной массы показало [3], что эффективность прививки заметно снижается с увеличением соотношения мономер—исходный полимер и гидрофобности использованного мономера в ряду метилакрилат, метилметакрилат, бутилакрилат, бутилметакрилат. На начальной стадии процесса, до конверсии 10—20 %, эффективность прививки достигает 90—95 %, то есть преимущественно образуется привитой сополимер. Дифильные привитые сополимеры, содержащие в своей цепи как гидрофильные блоки полисахарида, так и гидрофобные блоки полиакрилата являются стабилизаторами полимерно-мономерных частиц. После образования первичных полиакрилатных частиц скорость гомополимеризации заметно увеличивается и эффективность прививки падает в некоторых случаях до 30 %. При концентрации полисахарида выше

© В.Н. Кисленко, 2006

4—6 % вязкость его раствора заметно увеличивается и скорость реакции резко снижается [4]. Однако влияние вязкости раствора полисахарида на скорость процесса не изучена.

Для исследований использовали метилметакрилат, акрилонитрил и стирол марки х.ч., персульфат калия, перекристаллизованный из воды и картофельный крахмал с содержанием полисахаридов 82 % и влажностью 17 %.

Кинетику реакции привитой полимеризации исследовали в стеклянных герметически закрытых ампулах при температуре 18 ± 1 °С без перемешивания. В ампулу загружали водный раствор крахмала и персульфата калия рассчитанной концентрации, а затем мономер таким образом, чтобы растворы не перемешивались. Скорость расходования мономера измеряли по уменьшению мономерной фазы над водным раствором. Концентрацию персульфата калия в водном растворе крахмала измеряли иодометрически в отобранных пробах. Эффективную константу скорости первого порядка для распада персульфата в растворе крахмала рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых в полулогарифмических координатах.

Зависимость вязкости водного раствора крахмала от его концентрации представлена на рис. 1. Разветвленная структура амилопектина, содержащегося в крахмале, с молекулярной массой, близкой к 10^6 , способствует образованию геля в растворе крахмала с концентрацией выше 6 %.

Для исследования влияния вязкости раствора на скорость радикально-цепного распада персульфата калия в водном растворе крахмала процесс проводили без перемешивания реакционной среды. Как видно из рис. 2, в данном случае скорость распада персульфата калия снижается

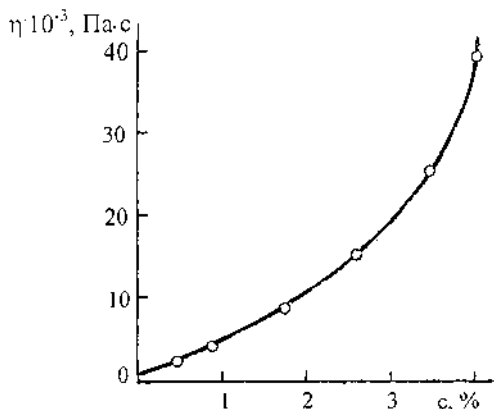


Рис. 1. Зависимость вязкости раствора крахмала от его концентрации в водном растворе.

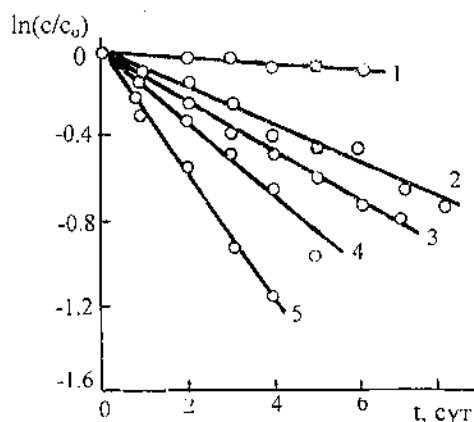


Рис. 2. Изменение концентрации персульфата в водном растворе крахмала (2—5) и в растворе крахмала в присутствии 0.26 моль/л акриламида (1) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 34.0 (2), 17.1 (3), 8.5 (4) и 4.2 г/л (5).

с увеличением концентрации полисахарида и, соответственно, вязкости среды. Линейность кинетических кривых в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке реакции по персульфату. Скорость распада персульфата в присутствии ингибитора (акриламида) заметно снижается (рис. 2, кривая 1), что свидетельствует об ингибировании радикально-цепного процесса. Следовательно, механизм процесса аналогичен описанному ранее [2].

Зависимость эффективной константы скорости радикально-цепного распада персульфата в водном растворе крахмала от вязкости раствора хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 3, кривая 1):

$$k_{\text{эф}} = k_1 + k_2/\eta, \quad (1)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Коэффициент корреляции прямой равен 0.985. Рассчитанные величины k_1 и k_2 соответственно равны $(4.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ мин⁻¹ и $(4.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$ спз/мин.

Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к водорастворимым сахаридам при перемешивании реакционной массы показало [5], что при концентрации мономера в реакционной массе ниже его растворимости в воде диффузия мономера во вновь образованные частицы влияет на скорость полимеризации на участке постоянства скорости процесса. Порядок реакции по реагентам зависит от их концентрации в реакционной массе и растворимости мономеров в воде. В частности, порядок реакции по инициатору для привитой полимеризации метилакрилата и метилметакрилата к полисахаридам в водном растворе

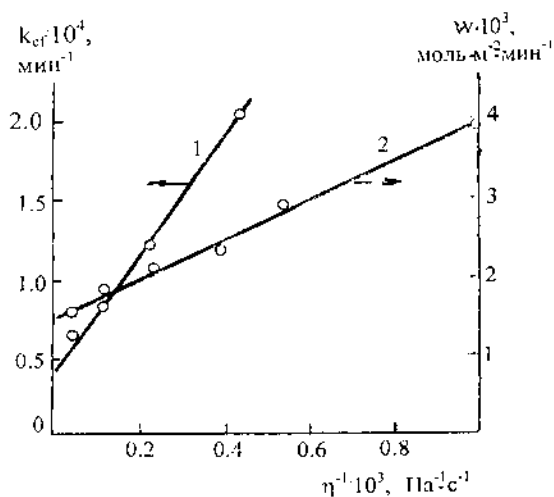


Рис. 3. Зависимость эффективной константы скорости распада персульфата в водном растворе крахмала (1) и скорости привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу (2) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 2.3—71 г/л.

увеличивается от нуля до 0.5 при снижении концентрации реагентов в реакционной массе. Снижение растворимости мономеров в воде приводит к уменьшению порядка реакции по инициатору до 0.5 при привитой полимеризации бутилакрилата и бутилметакрилата к гидроксипропилцеллюлозе [6]. Такое изменение порядков реакции связано с изменением механизма обрыва цепи, который в последнем случае протекает в полимерно-мономерных частицах. Скорость привитой полимеризации во всех случаях практически не зависит от концентрации полисахарида в системе. Последнее свидетельствует о том, что вязкость реакционной массы мало влияет на скорость процесса при перемешивании и полимеризация протекает в кинетической области.

Исследование привитой полимеризации виниловых мономеров к крахмалу без перемешивания реакционной массы и при наличии поверхности раздела фаз между мономерной фазой и водным раствором крахмала показало, что полимеризация во всех случаях протекает в водном слое высотой 0.5—1 см, прилежащем к поверхности раздела фаз, на начальной стадии процесса. По мере увеличения конверсии мономера толщина слоя дисперсии привитого сополимера увеличивается лишь при концентрации крахмала ниже 1 %, очевидно, вследствие седиментации образовавшихся частиц. Исследование мономерного слоя над водной дисперсией привитого сополимера показало, что в нем отсутствует полимер. Последнее

свидетельствует о том, что инициирование полимеризации и рост цепи полимера протекают в водной фазе. Дилатометрические исследования кинетики привитой полимеризации метилакрилата, метилметакрилата, бутилакрилата и бутилметакрилата к полисахаридам показали [3], что скорость полимеризации снижается с уменьшением растворимости мономеров в воде. Скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала также снижается в этом случае (рис. 4–6). Очевидно, лимитирующей стадией процесса является скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз мономер—водный раствор крахмала.

Скорость привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу не зависит от концентрации инициатора в водном растворе крахмала в диапазоне концентраций от 2 до 200 ммоль/л, тогда как уменьшение концентрации персульфата калия ниже 30 ммоль/л при привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу (рис. 4) и ниже 100 ммоль/л при привитой полимеризации стирола (рис. 5) приводило к снижению скорости полимеризации. Можно полагать, что при высоких концентрациях персульфата калия, когда скорость привитой полимеризации не зависит от его концентрации, процесс протекает в диффузионной области. Снижение концентрации персульфата приводит к уменьшению скорости инициирования привитой полимеризации при постоянной скорости диффузии мономера и процесс переходит в кинетическую область. Об этом свидетельствуют порядки реакции по инициатору, которые оказались равными 0.4 для акрилонитрила и 0.5 для

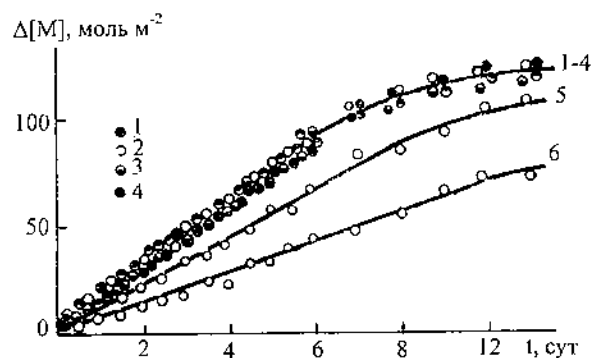


Рис. 4. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу в водном растворе при начальной концентрации персульфата калия 64 (1), 32 (2—4), 16 (5) и 6.4 ммоль/л и крахмала 8.5 (1,2,5,6), 17.1 (3), 34 г/л (4).

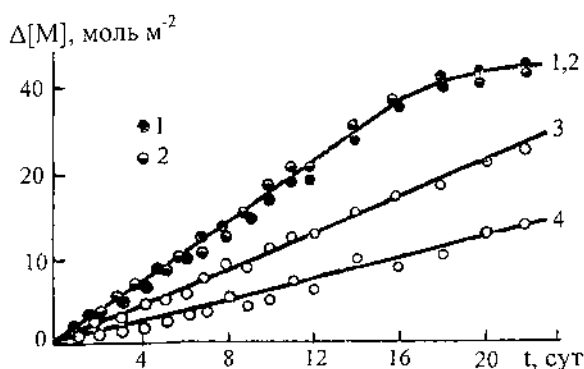


Рис. 5. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при привитой полимеризации стирола к крахмалу в водном растворе при начальной концентрации персульфата калия 160 (1), 80 (2), 32 (3) и 16 ммоль/л (4) и крахмала 4.2 г/л.

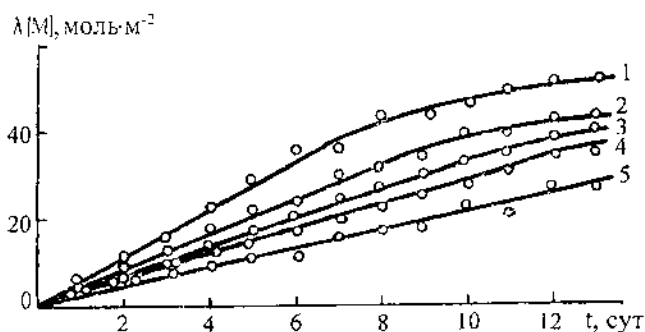


Рис. 6. Изменение во времени величины переноса мономера через единицу площади поверхности раздела фаз мономер—водный раствор крахмала при полимеризации метилметакрилата в воде (1) и при привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу (2—5) при начальной концентрации персульфата калия 4.3 ммоль/л и крахмала 2.3 (2), 4.5 (3), 8.9 (4) и 71 г/л (5).

стирола. Такие порядки реакции по инициатору характерны для квадратичного обрыва цепи при привитой полимеризации виниловых мономеров к полисахаридам [5].

Исследование влияния концентрации крахмала на скорость привитой полимеризации показало, что скорость реакции снижается с увеличением концентрации крахмала при привитой полимеризации метилакрилата (рис. 6) и стирола.

Зависимость скорости полимеризации от вязкости описывается линейной зависимостью в координатах уравнения (рис. 3, кривая 2):

$$w = w_0 + A/\eta, \quad (2)$$

где w_0 — скорость привитой полимеризации при

Национальный университет "Львовская политехника"

вязкости среды, близкой к нулю, A — константа.

Коэффициент корреляции прямой равен 0.982. Рассчитанная величина w_0 равна $(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$ моль·м⁻²·мин⁻¹, а $A = (2.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-3}$ спз·моль·м⁻²·мин⁻¹ для привитой полимеризации метилметакрилата к крахмалу.

Скорость привитой полимеризации акрилонитрила к крахмалу не зависит от концентрации крахмала в водном растворе (рис. 4). По нашему мнению, в данном случае полимеризация протекает на границе раздела фаз мономер—водный раствор крахмала и ее скорость определяется лишь скоростью переноса мономера через границу раздела фаз. Об этом также свидетельствует образование пленки полиакрилонитрила толщиной 2—3 мм в водном растворе непосредственно возле границы раздела фаз. В случае метилметакрилата и стирола образуется дисперсия, которая может быть разбавлена водой.

Из приведенных выше данных следует, что при высоких концентрациях инициатора, когда скорость инициирования привитой полимеризации достаточно высокая, определяющей скоростью процесса стадией является скорость переноса мономера через поверхность раздела фаз и скорость диффузии мономера в водной фазе. При низких концентрациях инициатора привитая полимеризация протекает в кинетической области.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив в'язкості розчину на швидкість радикально-ланцюгового розпаду персульфату калію у водному розчині крохмалю та прищепленої полімеризації вінілових мономерів до крохмалю.

SUMMARY. An influence of the solution viscosity on the rate of the radical-chain decomposition of potassium peroxydisulfate in water solution of starch and graft polymerization of vinyl monomers onto starch were investigated.

1. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Пластические массы. -1994. -№ 2. -С. 7—12.
2. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Журн. общ. химии. -1989. -59. № 1. -С. 3—26.
3. Berlin A.A., Kislenco V.N. // Progr. Polym. Sci. -1992. -17. -P. 765—825.
4. Кисленко В.Н., Доманская Т.Н., Берлин А.А. // Журн. прикл. химии. -1983. -55, № 5. -С. 1093—1096.
5. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1991. -33А, № 3. -С. 546—551.
6. Кисленко В.Н., Берлин А.А. // Укр. хим. журн. -1987. -53, № 9. -С. 993—998.

Поступила 30.04.2004