

Особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров

В.Ф.Громов, Е.В.Бунэ, Э.Н.Телешов

Научно-исследовательский физико-химический институт им.Л.Я.Карпова
103064, Москва, ул.Обуха, 10, факс (095) 975 – 2450

Обобщены результаты по изучению влияния природы растворителя на кинетические особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров. Отмечено, что скорость процесса и константа скорости роста цепи при полимеризации такого рода мономеров резко изменяются при переходе от органических растворителей к водным растворам. Сравнительный анализ кинетических данных и результатов спектроскопического и вискозиметрического исследований позволил предложить механизм полимеризации водорастворимых мономеров в различных растворителях. Отличительной особенностью полимеризации водорастворимых мономеров является гидрофобное взаимодействие, возникающее в водных растворах полимеров и приводящее к резкому различию кинетических параметров полимеризации этого класса мономеров в воде и органических растворителях.

Библиография — 76 ссылок.

Оглавление

I. Введение	530
II. Кинетические закономерности полимеризации водорастворимых мономеров в различных растворителях	531
III. Роль сольватационных эффектов в радикальной полимеризации водорастворимых мономеров	534
IV. Влияние растворителя на конформационные характеристики водорастворимых полимеров	536
V. Представления о механизме влияния природы растворителя на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров	537
VI. Заключение	540

I. Введение

Разработка классической теории радикальной полимеризации виниловых мономеров была завершена к концу 1950-х годов. В окончательном виде она сформулирована в появившихся практически одновременно монографиях Бемфорда с соавт.¹ и Багдасарьяна.² Базой для построения теории служили главным образом результаты исследований полимеризации малополярных углеводородных мономеров (например, стирола). Основным положением этой теории является то, что реакционная способность мономеров и образующихся из них полимерных радикалов, а следовательно, и константа скорости реакции роста полимерных цепей (k_p), определяются лишь химической структурой соединений и не зависят от природы растворителя, в котором протекает полимеризация.

Однако уже в начале 1960-х годов появились работы, в которых установлено, что природа растворителя оказывает влияние не только на константу скорости реакции обрыва

цепей k_o , вследствие изменения вязкости реакционной системы, но сказывается также и на величине k_p при полимеризации таких мономеров, как стирол, метилметакрилат и некоторые другие.

В дальнейшем исследования влияния природы растворителя и добавок различных соединений на полимеризацию виниловых мономеров были развиты в ряде работ (см., например,^{3–15}). Они привели к созданию новых направлений в области радикальной полимеризации, в частности комплексно-радикальной полимеризации.¹⁶ В обзоре¹⁷ рассмотрены работы по влиянию природы растворителя на радикальную полимеризацию виниловых мономеров, опубликованные до 1978 г. Результаты этих исследований показали, что влияние растворителя на полимеризацию малополярных мономеров связано с образованием донорно-акцепторного комплекса между полимерными радикалами и молекулами растворителя, приводящим к изменению реакционной способности полимерных радикалов. Следует отметить, однако, что изменение общей скорости полимеризации и величины k_p таких неполярных мономеров, как стирол невелико (не превышает обычно 30–50%). Более заметное влияние природы растворителя наблюдается при полимеризации мономеров, содержащих функциональные группировки, способные участвовать в специфическом взаимодействии с молекулами растворителя. К подобным соединениям относятся сложные эфиры акриловой и метакриловой кислот, винилацетат и другие. Согласно данным работ^{13–15}, общая скорость полимеризации таких мономеров и величина k_p в зависимости от природы растворителя могут изменяться в несколько раз.

Значительно большее влияние оказывает растворитель при полимеризации мономеров, содержащих атомы с неподеленной парой электронов и функциональные группировки,

В.Ф.Громов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной полимеризации НИФХИ.

Е.В.Бунэ. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Э.Н.Телешов. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом синтеза полимеров НИФХИ.

Область научных интересов авторов: химия высокомолекулярных соединений, радикальная полимеризация водорастворимых мономеров.

Дата поступления 25 марта 1994 г.

Таблица 1. Полимеризация акриловой (АК), метакриловой (МАК) и α -фторакриловой (ФАК) кислот в различных растворителях¹⁷

Мономер	k_p (20°C), л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	E_p , ккал · моль ⁻¹	$A_p \cdot 10^{-7}$	$k_o \cdot 10^{-8}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	E_o , ккал · моль ⁻¹	$A_o \cdot 10^{-8}$
<i>Вода</i>						
АК	27200	3.1	0.60	1.8	0	1.8
МАК	4100	4.3	0.67	0.12	1.0	0.16
ФАК	2600	4.5	0.60	0.87	0.6	2.0
<i>Формамид</i>						
АК	4200	5.6	6.2	1.0	0	1.0
ФАК	2200	4.9	0.75	0.74	0.4	1.5
<i>Диметилсульфоксид</i>						
АК	500	8.0	47	0.20	0	0.20

способные участвовать в образовании более сильных комплексов, в частности в образовании водородных связей. К числу таких мономеров в первую очередь относятся водорастворимые, в состав которых входят амидные, карбоксильные и карбонильные группы. При полимеризации этих мономеров замена растворителя может сопровождаться изменением общей скорости полимеризации в десятки раз, причем особенно резкое изменение наблюдается при переходе от органического растворителя к водному раствору.

Изучение влияния природы растворителя на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров началось в 1960-х годах. С тех пор появилось много работ, посвященных этой проблеме. Чаще всего объектами изучения служили акриламид, акриловая кислота, *N*-винилпирролидон, соли aminoэфиров (мет)акриловой кислоты.

Интерес к полимеризации водорастворимых мономеров помимо выяснения чисто теоретических вопросов, касающихся механизма этого процесса, обусловлен также тем, что водорастворимые полимеры анионной и катионной природы, и в первую очередь полимеры и сополимеры акриламида, находят широкое применение в различных отраслях хозяйства в качестве флокулянтов, для очистки питьевых и сточных вод, увеличения нефтедобычи, снижения гидродинамического сопротивления трения и др.

Для установления механизма влияния природы растворителя на процесс радикальной полимеризации особенно важен тот факт, что для указанных выше мономеров определено влияние природы растворителя не только на общую скорость процесса, но также и на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей. Работы в этом направлении, выполненные до 1980 г., посвящены главным образом изучению полимеризации в различных индивидуальных растворителях.^{16–20} В данном обзоре мы лишь кратко остановимся на результатах этих исследований, основное внимание уделим рассмотрению более поздних работ, а также попытаемся сформулировать главные особенности радикальной полимеризации водорастворимых мономеров и причины, обуславливающие эти особенности.

II. Кинетические закономерности полимеризации водорастворимых мономеров в различных растворителях

При полимеризации водорастворимых мономеров общая скорость полимеризации в зависимости от природы растворителя изменяется на 1.5–2 порядка величины. Впервые эти эффекты были обнаружены и затем детально изучены на примере акриламида, акриловой кислоты и их производных, а также солей aminoэфиров (мет)акриловой кислоты.^{17, 19}

По степени влияния на общую скорость полимеризации акриламида изученные растворители располагаются в ряд: вода > формамид > диметилсульфоксид (ДМСО) > тетра-

гидрофуран (ТГФ). Величина $k_p/k_o^{1/2}$ при полимеризации акриламида в водном растворе при 40°C в 12 раз больше, чем в ДМСО, и в 50 раз больше, чем в ТГФ. Уменьшение скорости полимеризации при переходе от воды к ДМСО и ТГФ сопровождается уменьшением молекулярной массы полимеров.

Аналогичное влияние природы растворителя установлено также и при полимеризации метакриламида.¹⁷

Для выяснения причин, обуславливающих наблюдаемые кинетические эффекты, были определены абсолютные значения k_p и k_o при полимеризации акриламида в гомогенных условиях.¹⁷ Эти данные показывают, что изменение общей скорости полимеризации акриламида при переходе от водного раствора к растворам в органических растворителях обусловлено главным образом изменением k_p . Константа скорости обрыва цепи изменяется в том же направлении (хотя и в значительно меньшей степени), и тем самым уменьшает влияние k_p на общую скорость.

Заметное влияние природы растворителя на общую скорость реакции и величину k_p установлено и при полимеризации *N*-винилпирролидона. Изученные растворители можно расположить в следующий ряд: тетрагидрофуран $\approx$ дихлорэтан < метанол < *N*-винилпирролидон < вода, причем переход от полимеризации в ТГФ к полимеризации в водном растворе приводит к изменению k_p в ~ 50 раз.^{21–23}

Качественно такие же результаты были получены при изучении гомогенной полимеризации акриловой кислоты и ее производных в различных растворителях (табл. 1). И в этом случае полимеризация с наибольшей скоростью протекает в водном растворе, величины общей скорости, а также k_p заметно уменьшаются при переходе к полимеризации в формамиде и ДМСО. Однако данные табл. 1 свидетельствуют о существенном различии в поведении изученных кислот при их полимеризации в различных растворителях. Если в случае акриловой кислоты наблюдается резкая зависимость общей скорости полимеризации и величины k_p от природы растворителя, то в случае метакриловой и особенно фторакриловой кислоты такая зависимость выражена в значительно меньшей степени. Тем не менее во всех изученных системах общая скорость полимеризации возрастает в ряду растворителей ДМСО < формамид < вода. Увеличение скорости полимеризации в этом ряду, как и в случае акриламида, практически целиком определяется возрастанием k_p , которое, в свою очередь связано с уменьшением энергии активации реакции роста цепей.

Согласно классической теории радикальной полимеризации,^{1,2} скорость реакции роста цепей определяется активностью полимерного радикала. Сравнение данных, приведенных в табл. 1, показывает, что изменение природы растворителя при полимеризации изученных кислот приводит к тому, что активный радикал, образующийся при полимеризации акриловой кислоты в воде (активность этого радикала характеризуется величиной k_p), становится менее активным

Таблица 2. Скорость полимеризации ($v_0 \cdot 10^5$, моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) диалкиламиноэтилметакрилатов и их солей в воде и различных органических растворителях^{24–26}

Мономер	H ₂ O	ДМСО	ДМФА	C ₂ H ₅ ОН
ДМ	1.3	0.30	0.20	0.40
ДЭ	1.5	0.25	0.20	0.30
ДМ $\cdot$ C ₂ H ₅ Br	7.0	2.7	—	2.0
ДЭ $\cdot$ C ₂ H ₅ Br	9.6	6.2	—	3.6
ДЭ $\cdot$ HBr	5.0	3.4	2.4	1.7
ДЭ $\cdot$ CH ₃ I	4.0	—	1.1	—

Примечание. Приняты следующие обозначения: ДМ — диметиламиноэтилметакрилат, ДЭ — диэтиламиноэтилметакрилат, ДМФА — диметилформамид. Во всех случаях реакцию проводили под действием динитрила азоизомасляной кислоты при 60°C; концентрация мономера — 0.25 моль $\cdot$ л $^{-1}$, концентрация инициатора — $1 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$

по сравнению с радикалами фторакриловой и метакриловой кислот в ДМСО. Определенную роль в таком изменении активности полимерных радикалов играет, вероятно, различная степень диссоциации этих кислот в воде и ДМСО, а также способность кислотных полимерных радикалов участвовать в образовании комплексов с ДМСО, обладающим основными свойствами.

Гомогенная полимеризация аминокэфиров акриловой или метакриловой кислот и их третичных и четвертичных солей также протекает в воде со значительно более высокой скоростью, чем в органических растворителях (табл. 2). И в этом случае, как и при радикальной полимеризации других водорастворимых мономеров, увеличение общей скорости полимеризации в воде обусловлено повышением константы скорости реакции роста цепей. Так, значение k_p при полимеризации уксуснокислой соли диэтиламиноэтилметакрилата в воде (72000 л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) в 240 раз превышает значение k_p при полимеризации в диоксане.²⁶ Кроме того в этой системе установлено очень большое изменение k_o при переходе от органического растворителя к водному раствору: k_o в воде и

диоксане составляет $65 \cdot 10^7$ и $0.1 \cdot 10^7$ л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ соответственно.

Несомненно, что на полимеризацию таких ионогенных мономеров, как акриловая и метакриловая кислоты и их соли или соли аминокэфиров этих кислот существенное влияние оказывает степень ионизации, зависящая от природы растворителя.¹⁸ Тем не менее основные закономерности полимеризации водорастворимых ионогенных мономеров анионной и катионной природы не отличаются от закономерностей радикальной полимеризации неионогенных водорастворимых мономеров типа акриламида или *N*-винилпирролидона и обусловлены главным образом теми же факторами.

Для выяснения причин, объясняющих влияние природы растворителя на полимеризацию водорастворимых мономеров, большое значение имеет анализ результатов, полученных при исследовании полимеризации этих мономеров в смесях растворителей различного состава. Особенно важным, по нашему мнению, является изучение реакции в смесях воды с органическими растворителями. Наиболее подробно такие исследования проведены на примере акриламида.

При гомогенной полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО добавление уже малых количеств органического растворителя приводит к существенному уменьшению величины k_p . Аналогичный эффект оказывают добавки диоксана или ТГФ.^{27,28} Добавление небольших количеств бензола к смеси ДМСО:H₂O, не изменяющих гомогенности процесса, также сопровождается понижением общей скорости процесса и величины k_p (табл. 3).

На рис. 1 представлены зависимости констант k_p и k_o , а также относительной вязкости реакционной смеси от содержания воды в растворителе при полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО. Видно, что отсутствует какая-либо зависимость между k_p и вязкостью реакционной системы: в то время как величина k_p непрерывно уменьшается при переходе от воды к ДМСО, вязкость реакционной системы проходит через максимум. Значение k_o также падает с увеличением содержания ДМСО в смеси растворителей, достигает минимального значения при молярном отношении вода:ДМСО, равном 65:35, соответствующем максимальной вязкости реакционной смеси, и затем вновь несколько возрастает. Однако сравнение данных, полученных при поли-

Таблица 3. Полимеризация акриламида в различных растворителях^{27,28}

Растворитель	$k_p \cdot 10^{-4}$ (30°C), л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	E_p , ккал $\cdot$ моль $^{-1}$	$A_p \cdot 10^{-7}$	$k_o \cdot 10^{-8}$ (30°C), л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$	E_o , ккал $\cdot$ моль $^{-1}$	$A_o \cdot 10^{-10}$
Вода (рН 7)	7.9	2.8	0.8	6.6	2.8	6.8
Формамид	1.2	5.0	4.4	2.3	0.8	0.072
Вода—ДМСО						
90:10	4.3	3.8	2.4	3.5	2.6	2.9
88:12	4.0	3.8	2.6	3.2	2.6	2.3
65:35	1.9	4.5	3.3	0.80	2.6	0.57
38:62	0.70	4.9	2.4	1.0	1.9	0.23
Вода—ДМСО—бензол						
64.4:34.7:0.9	1.4			0.70		
36.8:59.9:3.3	0.48			0.72		
ДМСО	0.37	6.0	7.8	1.7	0	0.017
Вода—диоксан						
95:5	5.7	3.5	1.9	4.5	2.6	3.4
90:10	3.3	4.2	3.4	2.3	2.5	1.5
Вода—ТГФ						
96:4	4.1	3.8	2.4	3.2	2.7	2.9
92:8	2.3	4.6	5.0	1.6	2.6	1.2
90:10	1.9	4.6	5.0	1.4	2.6	1.2

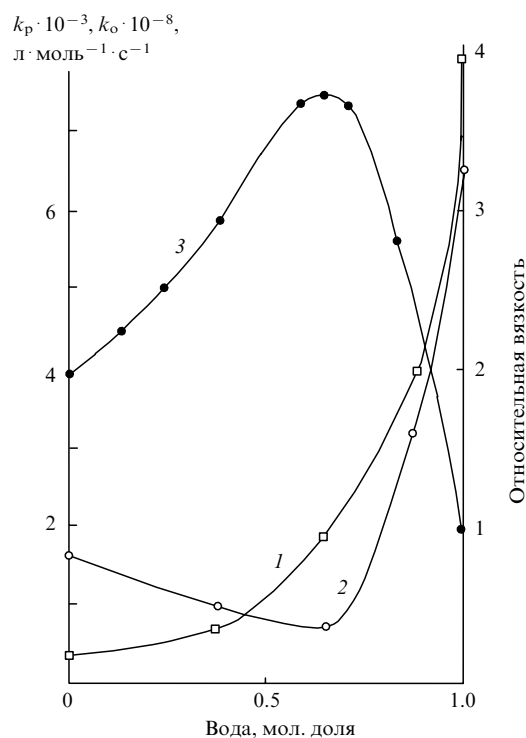


Рис. 1. Зависимость k_p (1) и k_o (2) и вязкости начальной реакционной смеси (3) при полимеризации акриламида в смесях вода—ДМСО от содержания воды.³¹ Концентрация мономера — 0.38 моль · л⁻¹

меризации акриламида в индивидуальных и смешанных растворителях (рис. 2), показывает отсутствие линейной зависимости между k_o и текучестью исходного полимеризационного раствора. Последняя характерна для реакции обрыва цепей, контролируемой диффузией, например, при полимеризации стирола и метилметакрилата в различных растворителях.¹ Отклонение от линейной зависимости указывает на то, что при полимеризации акриламида в изученных растворителях величина k_o определяется не только диффузией. Аналогичное отклонение наблюдали также авторы работ^{29, 30} при полимеризации винилбензоата и винилацетата в различных растворителях.

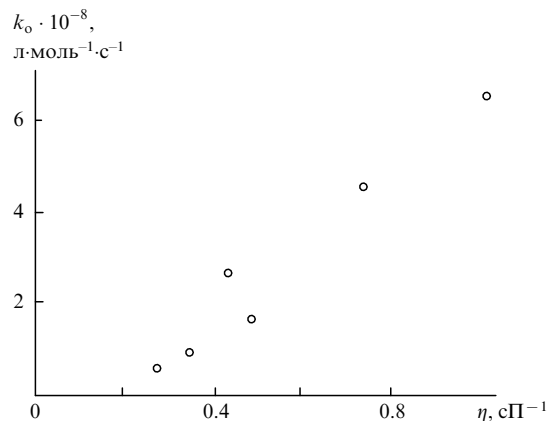


Рис. 2. Зависимость величины k_o при полимеризации акриламида в различных растворителях от текучести реакционной смеси²⁷

Таблица 4. Влияние природы растворителя на константы скоростей реакций роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭ) и его уксуснокислой (ДЭ · УК) и солянокислой (ДЭ · НСl) солей^{26, 33}

Мономер	Растворитель	$k_p \cdot 10^{-3}$	$k_o \cdot 10^{-7}$
		л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	
ДЭ	Диоксан	0.09	0.06
	Диоксан—вода	0.36	0.33
	Метанол	0.70	1.3
ДЭ · УК	Диоксан	0.30	0.10
	Диоксан—вода	1.8	1.2
	Вода	72	65
ДЭ · НСl	Метанол	3.3	0.90
	Метанол—вода	10.8	6.0

При полимеризации акриламида в индивидуальных и смешанных растворителях отсутствует какая-либо определенная связь величин k_p и диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ). В частности, не наблюдается линейной корреляции между логарифмом k_p и параметром полярности $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$. Этот результат свидетельствует о том, что полярность растворителя в данном случае не является фактором, определяющим реакционную способность реагирующих частиц.³¹

Добавление воды к индивидуальным органическим и смешанным органическим растворителям (этанол, этанол—диоксан, ДМСО) приводит также к существенному увеличению общей скорости полимеризации метакриловой кислоты и молекулярной массы полимеров.³² И в этом случае скорость реакции практически не зависит от диэлектрической проницаемости реакционной смеси, а определяется количеством содержащейся в ней воды. Такая же картина наблюдается и при полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата и его солей. Добавление уже 5 мол. % воды к метанолу или диоксану сопровождается значительным увеличением общей скорости полимеризации, а также константы k_p как для самого аминоэфира, так и для его уксуснокислой и солянокислой солей (табл. 4).

Влияние состава реакционной смеси на эффективную константу общей скорости полимеризации ($k_{эф} = V_o/[M]$, где V_o — общая скорость полимеризации, $[M]$ — концентрация мономера) было установлено также и при полимеризации *N*-винилпирролидона.^{23, 34, 35} При гомогенной полимеризации этого мономера в протонных растворителях, таких как вода, этанол, 2-пирролидон, эффективная константа скорости реакции уменьшается по мере понижения концентрации мономера в растворе. В наибольшей степени этот эффект проявляется в случае водных растворов (рис. 3). При проведении полимеризации в 2-метилпирролидоне, являющемся как бы насыщенным аналогом мономера, величина $k_{эф}$ остается постоянной в широком диапазоне концентраций мономера.

Можно выделить три области концентраций *N*-винилпирролидона в зависимости от его влияния на скорость процесса при полимеризации в воде: 1) интервал от 100 до 30 об. % мономера, в котором $k_{эф}$ повышается незначительно; 2) интервал от 30 до 10 об. % *N*-винилпирролидона (в этом интервале наблюдается резкий подъем $k_{эф}$ при уменьшении концентрации мономера); 3) интервал от 10 до 2 об. % мономера, в котором константа скорости практически не изменяется.

Таким образом, резкое увеличение $k_{эф}$ при полимеризации *N*-винилпирролидона в водном растворе наблюдается в интервале от 0.1 до 0.018 мол. долей мономера в растворе, т.е. в интервале, где число молекул воды, приходящихся на одну молекулу мономера, возрастает от 10 до ~60. При

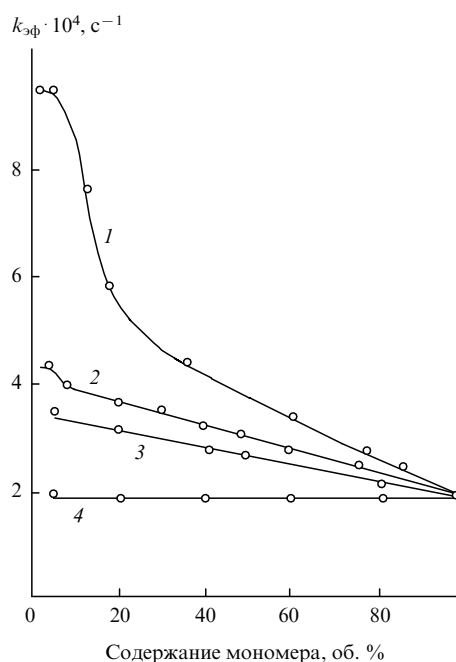


Рис. 3. Зависимость $k_{эф}$ от концентрации *N*-винилпирролидона при полимеризации в воде (1), этаноле (2), 2-пирролидоне (3) и 2-метилпирролидоне (4) при 60°C; концентрация динитрила азотомасляной кислоты $1 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹ (данные работы³⁵)

более высоком содержании воды в реакционной смеси величина $k_{эф}$ не изменяется. Отношение 60:1, установленное в результате кинетического исследования полимеризации, соответствует наибольшему числу (равному 55) молекул воды в гидратной оболочке *N*-винилпирролидона в разбавленном водном растворе, т.е. максимальной сольватации мономера молекулами воды.³⁵ Следует отметить, что максимальная эффективная скорость полимеризации наблюдается в среде с минимальной вязкостью, что исключает возможное влияние скорости реакции обрыва цепей на общую скорость процесса. Изменение $k_{эф}$ при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в водном растворе, содержащем 10 об.% мономера (~ 1 моль · л⁻¹), как и при полимеризации акриламида, целиком обусловлено изменением величины k_p . Так, при полимеризации *N*-винилпирролидона в массе $k_p = 1200$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ (см.²²), а при полимеризации в 10%-ном водном растворе $k_p = 2.2 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ · с⁻¹ (см.²³).

Добавление небольших количеств воды к раствору 1-винил-1,2,4-триазола в диметилформамиде или диметилацетамиде сопровождается заметным увеличением молекулярной массы полимера, получаемого под действием радикальных инициаторов.³⁶

Таким образом, отличительной особенностью полимеризации водорастворимых мономеров является резкая зависимость общей скорости полимеризации, а также константы скорости реакции роста цепей и молекулярной массы полимера от природы растворителя. С наибольшей скоростью и с образованием полимеров с максимальной молекулярной массой реакция протекает в водном растворе. Добавление уже небольших количеств органического растворителя к водному раствору мономера вызывает значительное уменьшение как скорости полимеризации, так и молекулярной массы полимеров.

III. Роль сольватационных эффектов в радикальной полимеризации водорастворимых мономеров

На изменение кинетических параметров полимеризации водорастворимых мономеров в различных растворителях, как и в случае неполярных мономеров, могут влиять комплексообразование растущих радикалов с растворителем, а также сольватация мономеров и радикалов растворителем. Роль второго фактора выражена в значительно большей степени. Это связано с тем, что водорастворимые мономеры, в частности амиды и карбоновые кислоты, за счет образования межмолекулярных водородных связей даже в разбавленных растворах могут находиться в виде самоассоциатов,³⁷ причем степень ассоциации зависит от способности растворителя образовывать Н-связи. Криоскопические исследования показали,^{27,28} что при концентрации акриламида 1.0 моль · л⁻¹ в воде он находится в мономерной форме, в то время как в формамиде и ДМСО димеризован на 15 и 30% соответственно. Степень димеризации акриловой кислоты в ДМСО составляет $\sim 10\%$, в то же время фторакриловая кислота находится исключительно в мономерной форме как в воде, так и в растворе ДМСО.³⁸ На различную степень взаимодействия с растворителем указывают также данные о теплотах растворения акриламида и акриловых кислот в разных растворителях, результаты спектроскопии ПМР.²⁸ Различие в степени самоассоциации молекул мономера может быть причиной наблюдаемого различия энергий активации реакции роста цепей и теплот полимеризации водорастворимых мономеров.³⁸

Образование комплексов между полимерными радикалами и молекулами растворителя, как и в случае неполярных виниловых мономеров, может оказывать лишь незначительное влияние на кинетические параметры полимеризации водорастворимых мономеров. Во-первых, энергия такого взаимодействия не очень велика (так, при взаимодействии ароматических растворителей с радикалами она составляет ~ 1 ккал · моль⁻¹). Во-вторых, образование комплекса с активным центром сопровождается возникновением компенсационного эффекта,³⁹ что должно приводить к уменьшению суммарного эффекта растворителя на общую скорость процесса. Поэтому даже при образовании комплекса между растворителем и неспаренным электроном радикала за счет Н-связи, энергия которой выше энергии донорно-акцепторной связи, общее влияние растворителя не должно быть очень большим, особенно если учесть, что в образовании комплекса принимает участие лишь некоторая часть полимерных радикалов.

Сольватация мономера молекулами растворителя и особенно образование водородных связей между мономером и растворителем способны приводить к изменению электронной структуры мономеров и, как следствие, к изменению их реакционной способности. Отличительной особенностью таких водорастворимых мономеров, как акриламид, акриловые кислоты, соли аминоэфиров метакриловой кислоты является наличие сопряжения между С=С- и С=О-группами, экспериментально установленное для ряда водорастворимых мономеров различными спектроскопическими методами.^{26,40–43} Поэтому изменение электронной плотности на атоме углерода карбонильной группы вследствие образования Н-связи между С=О-группой и протондонорным растворителем, естественно, должно сопровождаться изменением плотности электронов на двойной С=С-связи, а следовательно, и изменением реакционной способности мономера.

Согласно данным ИК-спектроскопического исследования, частота $\nu_{C=O}$ в спектрах уксуснокислой соли диэтиламиноэтилметакрилата уменьшается при переходе от диоксана и ацетонитрила к смешанному растворителю диоксан—

вода и далее к воде, причем наблюдается линейная зависимость между скоростью полимеризации этого мономера и величиной $\nu_{\text{C=O}}$ в соответствующем растворителе.²⁶ Линейная корреляция между величинами $k_p/k_o^{1/2}$ и $\nu_{\text{C=O}}$ мономера наблюдается при полимеризации некоторых других солей аминоэфиров метакриловой кислоты, акриламида, *N*-винилпирролидона в различных растворителях.²⁶ Образование Н-связи между мономером и растворителем приводит к уменьшению электронной плотности на протонах и ядрах углерода группы CH_2 мономера. Об этом свидетельствует увеличение химического сдвига протона и углерода данной группы при переходе от растворов мономеров в апротонном растворителе (диоксане) к водным растворам. Уменьшение плотности электронов на группе CH_2 соли аминоэфира метакриловой кислоты, а следовательно, увеличение поляризации двойной связи мономера, повышает скорость взаимодействия между мономером и радикалом. Это происходит вследствие нуклеофильных свойств алкильных радикалов,⁴⁴ что и приводит к росту скорости полимеризации при переходе от раствора в диоксане к водным растворам, т.е. при образовании водородной связи между C=O -группой мономера и растворителем.

Следует отметить, что образование Н-связи с протон-донорным растворителем приводит к некоторому увеличению общей скорости полимеризации и величины k_p при гомогенной полимеризации ряда мономеров, не растворяющихся в воде, но содержащих карбонильную группу. Так, значение k_p при полимеризации метилметакрилата в уксусной кислоте несколько выше, чем при полимеризации этого мономера в массе.⁴⁵

В случае ионогенных мономеров изменение природы растворителя оказывает существенное влияние и на степень ионизации мономеров и полимерных радикалов в реакционной системе. В свою очередь различная степень ионизации, а также присутствие мономеров в растворе в виде свободных ионов или ионных пар приводит к изменению кинетических параметров процесса полимеризации таких мономеров, как (мет)акриловая кислота или соли аминоэфиров (мет)акриловой кислоты. Подробно влияние ионизации на полимеризацию ионогенных мономеров рассмотрены в работах^{18, 19}.

Ценная информация для установления механизма полимеризации водорастворимых мономеров в водно-органических смесях различного состава была получена при сопоставлении кинетических и спектроскопических данных. Детальное исследование влияния состава смешанного растворителя вода—ДМСО на спектры ЯМР акриламида проведено авторами работы⁴⁶. Установлено, что увеличение концентрации воды в смеси растворителей приводит к значительному смещению химического сдвига ^{13}C группы C=O акриламида ($\delta_{\text{C=O}}$) в область слабого поля. Наблюдаемое при этом сравнительно небольшое изменение химических сдвигов протонов группы NH_2 свидетельствует о том, что прочность межмолекулярной водородной связи между группой NH_2 акриламида и растворителем при переходе от ДМСО к воде изменяется не очень значительно и не может являться причиной такого существенного изменения $\delta_{\text{C=O}}$. По-видимому, изменение $\delta_{\text{C=O}}$ обусловлено в основном образованием водородной связи между карбонильной группой акриламида и молекулами воды. Увеличение концентрации воды в системе акриламид—ДМСО сопровождается не только изменением $\delta_{\text{C=O}}$, но приводит также и к изменению химических сдвигов атомов водорода и углерода двойной связи акриламида. Между химическими сдвигами δ_{CH_2} и $\delta_{\text{C=O}}$ существует линейная зависимость (рис. 4), свидетельствующая о том, что изменение электронного состояния группы C=O вследствие образования Н-связи между этой группой и водой приводит к изменению электронного состояния группы C=C .

Действительно, образование водородной связи $\text{C=O}\cdots\text{H}$ между акриламидом и водой обуславливает возрастание

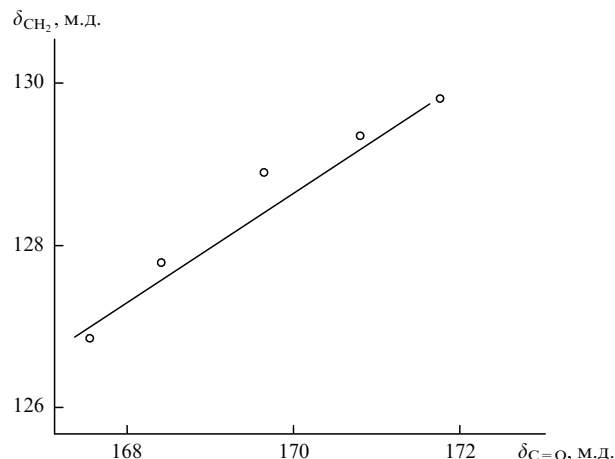


Рис. 4. Зависимость между химическими сдвигами ^{13}C групп CH_2 и C=O акриламида.⁴⁶ Измерения проводили в смесях вода—ДМСО различного состава

электроноакцепторных свойств амидной группы, в результате сопряжения которой с двойной связью C=C происходит уменьшение электронной плотности на атоме углерода группы CH_2 . Этот вывод следует из установленной в работах^{47–49} корреляции между химическими сдвигами атомов углерода двойной связи и плотностью электронов на этой связи. Изменение плотности электронов на связи C=C мономера, естественно, должно приводить к изменению его реакционной способности.

Полагая, что в смеси вода—ДМСО присутствуют как комплексно-связанные, так и свободные молекулы акриламида, характеризующиеся различными константами роста цепи, авторы статьи⁴⁶ показали, что эффективная константа

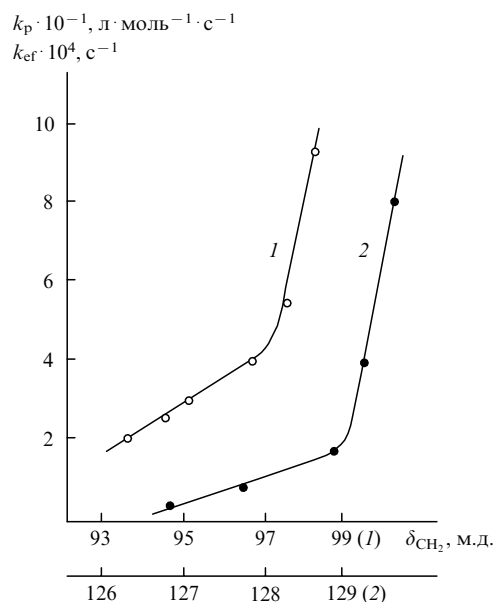


Рис. 5. Зависимость k_p при полимеризации акриламида (1) и k_{ef} при полимеризации *N*-винилпирролидона (2) от величины химического сдвига ^{13}C группы CH_2 мономера.^{55, 56} Полимеризация акриламида осуществлялась в смесях вода—ДМСО различного состава; полимеризация *N*-винилпирролидона — в водном растворе при различных концентрациях мономера

Таблица 5. Химические сдвиги атомов C_β в спектрах ЯМР ^{13}C виниловых мономеров и некоторые параметры, характеризующие их реакционную способность в радикальной полимеризации⁵⁰

Мономер	δ_{C_β} , м.д.	Относительная энергия локализации		E_p , ккал·моль ⁻¹
		мономера	радикала	
Винилацетат	96.30	2.037	0.320	9.5
Винилкарбазол	—	—	—	6.9
α -Метилстирол	112.13	1.703	0.729	—
Стирол	113.20	1.704	0.720	6.3
Хлористый винил	117.30	1.877	0.635	3.9
Метилмет-акрилат	121.80	1.740	0.770	4.7
Этилен	123.30	2.000	—	—
Метилакрилат	132.30	1.704	0.645	4.1
Акрилонитрил	137.90	1.696	0.834	3.9

скорости реакции роста цепей k_p^{ef} при полимеризации акриламида в смеси ДМСО—вода должна линейно зависеть от $\delta_{C=O}$ или δ_{CH_2} . Однако, как видно из рис. 5, эта зависимость имеет резкий излом в области высоких концентраций воды в смеси растворителей. Подобный вид кривой указывает на существование дополнительных факторов, определяющих реакционную способность акриламида при его полимеризации в присутствии воды. Аналогичный характер имеет и зависимость k_{ef} при полимеризации *N*-винилпирролидона в водном растворе от величины химического сдвига ^{13}C группы CH_2 этого мономера.

Относительный вклад изменения электронной структуры мономера вследствие его сольватации растворителем в изменение реакционной способности виниловых мономеров и их радикалов в процессе радикальной полимеризации можно приблизительно оценить, используя данные работы⁵⁰. Согласно этим данным, наблюдается линейная корреляция между энергией активации реакции роста цепей E_p при полимеризации виниловых мономеров и величиной химического сдвига β -углеродного атома мономера в спектре ^{13}C ЯМР. Изменение δ_{C_β} на ~ 25 м.д. (переход от стирола к акрилонитрилу) сопровождается изменением E_p на 2.4 ккал·моль⁻¹ (табл. 5). Максимальное изменение δ_{C_β} акриламида при изменении содержания воды в смеси с ДМСО от 0 до 100% составляет 4.4 м.д. (см.⁴⁶). Поэтому, если прининять во внимание только различие в условиях сольватации акриламида в воде и ДМСО, можно ожидать, что E_p при полимеризации акриламида в воде должна быть на $\sim 0,5$ ккал·моль⁻¹ меньше, чем в ДМСО. В то же время реальное изменение E_p в этих системах составляет более 3 ккал·моль⁻¹ (см.⁵¹). Аналогичная ситуация наблюдается при полимеризации акриловой кислоты (экспериментально установленное изменение E_p при переходе от воды к ДМСО составляет ~ 5 ккал·моль⁻¹ (см.⁵¹)) и *N*-винилпирролидона в различных растворителях.^{34, 35}

Таким образом, сольватация молекул мономера растворителем и изменение в результате этого его реакционной способности оказывают большее влияние на общую скорость полимеризации и k_p , чем образование донорно-акцепторных комплексов между полимерным радикалом и растворителем. Тем не менее этот фактор не может полностью объяснить наблюдаемое влияние растворителя на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров.

IV. Влияние растворителя на конформационные характеристики водорастворимых полимеров

Приведенные выше данные показывают, что представления о различных условиях сольватации в воде и органических растворителях, а также о комплексообразовании полимерных радикалов с растворителем не могут полностью объяснить результаты, полученные при полимеризации в присутствии малых добавок органического растворителя. Действительно, трудно предположить, что такие малые добавки (до 10 мол.%) могут заметно снизить степень димеризации акриламида в растворе. Тем не менее, как это видно из табл. 3, они значительно уменьшают k_p . Можно предположить, что изменение скорости реакции роста цепей в таких системах в определенной степени обусловлено изменением конформации полимерных цепей. Основанием для такого предположения является сравнение данных о размере полимерного клубка с величинами k_p при полимеризации акриламида в различных растворителях.⁵² Из приведенных в табл. 6 данных видно, что характеристическая вязкость одного и того же полимера, а следовательно, размер полимерного клубка в растворе, уменьшаются при переходе от воды к смесям воды с ДМСО, диоксаном и ТГФ, содержащим 10 мол.% органического растворителя.

Найдено, что характер изменения размера полимерного клубка в зависимости от природы растворителя такой же, как и для k_p (рис. 6). Повышение температуры от 25 до 50°C практически не влияет на характеристическую вязкость полимера в водном растворе (см. табл. 6). В то же время в смесях воды с органическими растворителями значение $[\eta]$ несколько возрастает с повышением температуры. Следовательно, с увеличением температуры размер клубка полимера, образующегося в смешанных растворителях, возрастает по сравнению с размером макромолекулярного клубка, образующегося при полимеризации в водном растворе. Такое

Таблица 6. Влияние растворителя на характеристическую вязкость полиакриламида⁵²

Растворитель, в котором проведена полимеризация	Растворитель, в котором измерена вязкость	$[\eta]$, дл·г ⁻¹	
		25°C	50°C
Вода	Вода	16.9	—
	Вода—ДМСО (90:10)	10.0	—
	Вода—диоксан (90:10)	9.4	—
	Вода—ТГФ (90:10)	9.2	—
Вода—ДМСО = 90:10	Вода	4.5	4.5
	Вода—ДМСО (90:10)	3.4	3.6
	Вода—диоксан (90:10)	3.0	3.2
	Вода—ТГФ (90:10)	2.9	3.5
Вода—диоксан = 90:10	Вода	2.9	—
	Вода—ДМСО (90:10)	2.2	—
	Вода—диоксан (90:10)	1.9	—
	Вода—ТГФ (90:10)	1.8	—
Вода—ТГФ = 90:10	Вода	0.60	—
	Вода—ДМСО (90:10)	0.46	—
	Вода—ТГФ (90:10)	0.39	—
Вода—ДМСО = 65:35	Вода	2.5	—
	Вода—ДМСО (65:35)	1.8	—
	Вода—ДМСО (65:35) + 0.25 моль·л ⁻¹ бензола	1.2	—
Вода—ДМСО = 38:62	Вода	1.6	—
	Вода—ДМСО (38:62)	1.0	—
ДМСО	Вода	0.88	—
	ДМСО	0.65	—

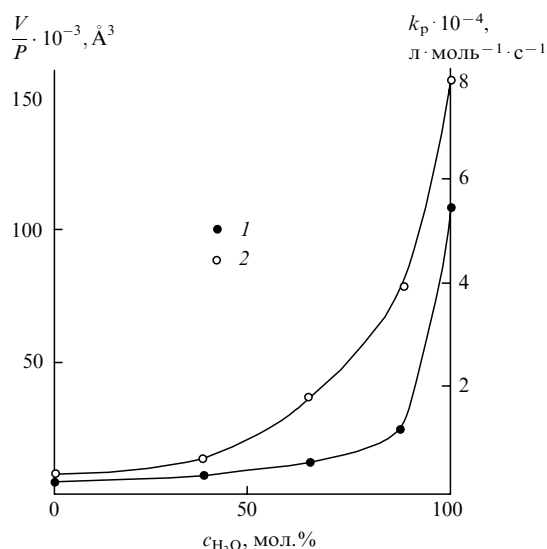


Рис. 6. Зависимости относительного размера полимерного клубка (1) и величины k_p (2) при полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО от содержания воды.⁵⁶
 V — объем полимерного клубка, P — степень полимеризации

различие морфологии полимерного клубка с изменением температуры может быть одним из факторов, обуславливающих более резкую температурную зависимость общей скорости реакции и скорости роста цепей при полимеризации в смесях воды с органическим растворителем по сравнению с полимеризацией акриламида в водном растворе (см. табл. 3).

Увеличение размера полимерного клубка при переходе от органического растворителя к воде наблюдается и для полимеров третичных солей аминосифиров метакриловой кислоты.^{26, 53} Характерно, что и в этом случае происходит резкое уменьшение размера клубка при добавлении к воде уже небольших количеств органического растворителя. Так, приведенная вязкость раствора уксуснокислой соли полидиэтиламиноэтилметакрилата (а следовательно, и объем полимерного клубка) уменьшается от 1.3 в водном растворе до 1.1 в смеси вода—диоксан, содержащей 20 мол.% диоксана, и до 1.05 — в диоксане.³³

Проведенные расчеты показали, что плотность клубка полиакриламида, синтезированного в органическом растворителе или водно-органической среде, в 30–40 раз превышает плотность полимерного клубка, образующегося в водном растворе.²⁷ Аналогичный результат получен и в работе⁵⁴, где показано, что добавление даже небольших количеств таких осадителей, как ацетон или метанол к разбавленным водным растворам высокомолекулярного полиакриламида ($M_w = (2-3) \cdot 10^7$) приводит к уменьшению объема полимерного клубка более чем в 100 раз. Изменение плотности полимерного клубка полиакриламида при ухудшении качества растворителя (такая же картина наблюдается и в случае других водорастворимых полимеров, в частности полимеров солей диметиламиноэтилметакрилата) свидетельствует о возможности конформационного перехода типа клубок—глобула и может приводить к возникновению стерических затруднений при взаимодействии макрорадикалов и мономеров между собой.

Изменение конформации полимерных клубков зависит от жесткости полимерной цепи. Введение атома фтора в молекулу акриловой кислоты приводит к увеличению жесткости полифторакриловой кислоты по сравнению с полиакриловой кислотой. Поэтому влияние природы растворителя на конформационные характеристики полимера и кинетические параметры процесса полимеризации фторакриловой кис-

лоты выражено в значительно меньшей степени, чем в случае акриловой кислоты.

Следует отметить, что некоторое влияние конформационных характеристик полимеров на константы k_p и k_o обнаружено и при полимеризации бутилакрилата в различных растворителях.¹⁴

Таким образом, изменение общей скорости полимеризации водорастворимых мономеров и скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при переходе от водных растворов к растворам в водно-органических смесях и органических растворителях обусловлено как комплексным взаимодействием растворителя с молекулами мономера и растущими радикалами, так и рядом физических факторов, включающих сольватацию мономерных и полимерных молекул, изменение конформационных характеристик макромолекул и др. В конечном итоге все эти факторы приводят к изменению эффективных скоростей реакций роста и обрыва цепей.

V. Представления о механизме влияния природы растворителя на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров

Анализ кинетики полимеризации акриламида в смесях вода—ДМСО, данных ЯМР-спектроскопии, характеризующих состояние мономера в этих смесях, а также данных о конформационном состоянии полимера в растворе позволяет более точно оценить роль различных факторов в процессе полимеризации водорастворимых мономеров в различных растворителях.

Из результатов, приведенных в работах^{27, 55, 56}, следует, что, с одной стороны, при добавлении к ДМСО большого количества воды (содержание воды в смеси растворителей $\sim 80-85$ мол.%) наблюдается резкое увеличение общей скорости полимеризации акриламида, величины k_p и объема полимерного клубка. С другой стороны, химический сдвиг δ_{CH_2} практически линейно возрастает с увеличением количества воды в смеси вода—ДМСО вплоть до 100%. Для выяснения причин такого несоответствия авторы статей^{43, 56} с помощью метода ЯМР-спектроскопии изучили сольватацию ряда водорастворимых мономеров и полимеров в воде, органических растворителях и водно-органических смесях. Из данных, представленных в табл. 7, 8, следует, что сигналы атомов углерода групп $C=O$ и CH_2 мономеров смещаются при переходе от растворов в органических растворителях к водно-органическим смесям и водным растворам в область слабого поля, что вызвано образованием водородной связи между $C=O$ -группой и водой. Качественно такая же картина наблюдается и для $\delta_{C=O}$ полимеров. Однако, если для акриламида и *N*-винилпирролидона изменение $\delta_{C=O}$ при переходе от раствора мономера в ДМСО, не образующем водородную связь с карбонильной группой, к водному раствору составляет 4.4 и 5.0 м.д. соответственно, то для полимеров замена ДМСО на воду сопровождается изменением $\delta_{C=O}$ всего на 2.3 и 3.6 м.д. соответственно. В случае акриловой и полиакриловой кислот $\delta_{C=O}$ при переходе от ДМСО к воде изменяется практически одинаково (2.9 и 3.1 м.д. соответственно).

Анализ данных ЯМР-спектроскопии большого числа низкомолекулярных соединений типа $RCOX$ (где $X = OR', OH, NH_2$) в растворителях различной природы позволил установить,^{43, 57} что независимо от природы заместителя R образование водородной связи между карбонильной группой и растворителем приводит к строго определенному для каждого типа соединений смещению химического сдвига $\delta_{C=O}$ в слабое поле. Для различных карбоновых кислот, а также их эфиров и амидов такое смещение составляет 4.0, 4.0 и 5.0 м.д. соответственно. Результаты, приведенные в табл. 7, 8, свидетельствуют о том, что карбонильные группы акриламида, *N*-винилпирролидона и диметиламиноэтилмет-

Таблица 7. Значения химических сдвигов атомов ^{13}C ($\delta_{\text{C=O}}$) в мономерах и полимерах в различных растворителях и инкременты влияния водородной связи ($\Delta_{\text{вс}}$) (см.^{43, 57})

Соединение	Растворитель	$\delta_{\text{C=O}}$	$\Delta_{\text{вс}}$
ММА	Диоксан	167.5	4.0
	Вода	171.5	
ПММА	Диоксан	178.0	
ДМ	—	166.6	3.7
	Вода	170.3	
ДЭ·HCl	Ацетон	167.0	2.1
	Вода	169.1	
АК	ДМСО	168.3	2.9
	Вода	171.2	
ПАК	ДМСО	177.0	3.1
	Вода	180.1	
АА	ДМСО	167.5	4.4
	Вода	171.9	
ПАА	ДМСО	178.3	2.3
	Вода	180.6	
ВП	—	172.9	5.0
	Вода	177.9	
ПВП	ДМСО	175.2	
	Вода	178.8	

Примечание. Приняты следующие обозначения: ММА — метилметакрилат; ПММА — полиметилметакрилат; ПАК — полиакриловая кислота; АА — акриламид; ПАА — полиакриламид; ВП — *N*-винилпирролидон; ПВП — поли-*N*-винилпирролидон; $\Delta_{\text{вс}} = \delta_{\text{H}_2\text{O}} - \delta_{\text{Solv}}$

акрилата практически полностью связаны водородными связями с молекулами воды, однако в случае соответствующих полимеров в образовании таких связей участвует лишь часть карбонильных групп.

Аналогичный вывод сделан для акриловой кислоты и ее полимера. Следует отметить, что в этом случае при анализе данных ЯМР-спектроскопического исследования учитывалось влияние степени ионизации ионогенных мономеров и полимеров на $\delta_{\text{C=O}}$ (см.^{43, 58}). Оценка показала, что независимо от природы полимера в водном растворе в образовании Н-связей с молекулами воды принимают участие ~70% карбонильных групп водорастворимых полимеров. Такое различие в количестве карбонильных групп, участвующих в образовании водородных связей с молекулами воды, обусловлено тем, что процессы взаимодействия молекул мономера и полимера с водой определяются не только их способностью образовывать водородные связи, но также и доступностью карбонильных групп для такого взаимодействия. Водорастворимые мономеры образуют в воде гомогенный раствор, что обуславливает легкий доступ воды для взаимодействия со всеми карбонильными группами мономера.

Вероятно, другая ситуация возникает в случае полимерных растворов, в которых существенную роль начинают играть гидрофобные взаимодействия. Именно гидрофобными взаимодействиями, приводящими к образованию в системе организованных гидрофобных микродоменов, по-видимому, определяются уникальные свойства водорастворимых полимеров (в частности, полиакриламида), позволяющие использовать эти полимеры в качестве агентов, модифицирующих вязкостные и реологические свойства водных растворов.^{59–63}

Водорастворимые полимеры, содержащие длинную углеводородную основную цепь и короткие гидрофильные боковые группы типа COX (где X = OH, NH₂ и т.д.), в какой-то мере можно рассматривать как соединения, обладающие

Таблица 8. Значения химического сдвига ^{13}C (м.д.) акриламида, *N*-винилпирролидона и их полимеров в различных растворителях⁵⁵

Растворитель	Мономер		Полимер	
	δ_{CH_2}	δ_{CH}	$\delta_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{C=O}}$
<i>Акриламид</i>				
ДМСО : Вода				
100 : 0	126.8	133.2	167.5	178.3
62 : 38	127.7	132.5	168.4	178.6
35 : 65	128.9	131.9	169.7	179.4
12 : 88	129.3	131.3	170.9	180.2
0 : 100	129.7	130.4	171.9	180.6
Уксусная кислота	129.1	130.8	171.6	—
Диоксан	126.1	132.2	167.5	—
Метанол	127.2	131.7	170.2	—
<i>N</i> -Винилпирролидон				
ДМСО	93.4	130.5	172.9	175.2
Вода	98.2	129.6	177.9	178.8
Диоксан	92.9	130.6	172.9	—
Хлороформ	94.3	129.5	173.8	—
Метанол	95.5	129.9	175.5	—
ВП	93.3	129.8	172.9	—

поверхностной активностью. В связи с этим они должны стремиться к образованию в водном растворе микроагрегатов типа мицелл, внутри которых находится гидрофобная углеводородная цепь полимера, а гидрофильные группировки по возможности находятся снаружи. Доступ воды внутрь этих микроагрегатов вследствие их гидрофобных свойств затруднен, поэтому в образовании водородных связей с молекулами воды принимают участие лишь карбонильные группы, расположенные в водной фазе. Возникновение в водных растворах подобного рода агрегатов установлено экспериментально при исследовании спектров флуоресценции полимеров акриламида, содержащих очень малые добавки (< 0,5 мол. %) гидрофобно-модифицированных звеньев, в частности звеньев акриламида с длинными алкильными заместителями (C₈ и больше) или другими гидрофобными заместителями при атоме азота амидной группы.^{64–69}

Образование мицеллоподобных кластеров обнаружено также и в водных растворах гидрофобно-модифицированного полиэтиленоксида.⁷⁰ Гидрофобные микроагрегаты присутствуют в растворе даже при очень малых концентрациях полимера. Авторами работы⁶⁶ была предпринята попытка экспериментально определить концентрацию полимеров, ниже которой они не агрегируют, но образуют мономолекулярные полимерные растворы. И хотя точные значения такой «критической концентрации агрегации» для различных гидрофобно-модифицированных полимеров акриламида не были определены, установлено, что гидрофобные микродомены в этих системах существуют при очень сильном разбавлении полимерных растворов. Так, в случае гидрофобно-модифицированного полиизопропилакриламида наличие гидрофобных микродоменов в водном растворе обнаружено при концентрации полимера 10^{–3} %. Образование такого рода межцепных ассоциатов зависит от гидрофобности полимеров. Можно предположить, что и в случае немодифицированных водорастворимых полимеров реализуется такая же ситуация, а в водных растворах этих полимеров возникают (хотя и в меньшей степени) различные микроагрегаты типа мицелл. Основанием для такого предположения может служить, например, тот факт, что для образования межцепных ассоциатов достаточно всего четырех полимерных

цепей.⁷¹ Такие ассоциаты могут в значительной степени катализировать протекающие внутри них реакции, в частности реакцию роста цепей, т.е. может наблюдаться своего рода мицеллярный катализ, способный в значительной степени увеличивать скорости различных процессов.⁷²

Образовавшиеся в результате гидрофобных взаимодействий ассоциаты сольбилизируют молекулы органических соединений, в частности мономера, что может приводить к изменению его локальной концентрации вблизи активных центров — растущих полимерных радикалов, находящихся внутри ассоциата. О предпочтительной сорбции органических соединений полимерными цепями свидетельствуют результаты, полученные при изучении растворения полиизопротилакриламида в смесях вода—метанол.⁷³ Благоприятное пространственное расположение группировок, принимающих участие в реакции роста цепей внутри ассоциатов, очевидно, приводит при полимеризации в воде к уменьшению энергии активации этой реакции. Вместе с тем ассоциация в результате гидрофобных взаимодействий должна приводить к уменьшению энтропии системы. Действительно, величина предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса для реакции роста цепей при полимеризации акриламида и акриловой кислоты в водном растворе меньше, чем в других исследованных растворителях (см. табл. 3).

Добавление уже небольших количеств органического растворителя к воде должно приводить, по-видимому, к уменьшению, а затем и полному исчезновению гидрофобного эффекта, а следовательно, и к уменьшению скорости роста цепей и общей скорости полимеризации. Именно такая ситуация наблюдается при полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО, диоксаном и ТГФ, при полимеризации *N*-винилпирролидона в воде при различных концентрациях мономера, а также при полимеризации солей диэтиламиноэтилметакрилата в смесях воды с метанолом и другими органическими растворителями.

Изложенные выше представления о гидрофобном взаимодействии в водных растворах полимеров в совокупности с кинетическими данными, а также результатами спектроскопических и вискозиметрических исследований позволили предложить следующий механизм влияния природы растворителя на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров.^{52, 56}

При полимеризации водорастворимых мономеров в различных органических растворителях, а также в водно-органических смесях с содержанием воды до ~70–80% изменение общей скорости полимеризации и k_p обусловлено главным образом изменением реакционной способности мономера вследствие изменения плотности электронов на $C=C$ -связи при образовании водородной связи между карбонильной группой мономера и растворителем. Подтверждением тому является линейная зависимость скорости полимеризации от $\delta_{C=O}$ для многих изученных систем.

Влияние растворителя на кинетические параметры процесса полимеризации водорастворимых мономеров в таких системах количественно не отличается от такового при полимеризации сложных эфиров акриловой кислоты, для которых, например, k_p в зависимости от природы растворителя, может изменяться в 3–4 раза.^{13–15, 29, 30} Приблизительно такое же изменение скорости процесса наблюдается в случае полимеризации акриламида в смесях воды с ДМСО, когда содержание воды возрастает до 60–70 мол.% (см.^{52, 56}), а также при полимеризации *N*-винилпирролидона, когда концентрация воды в реакционной смеси не превышает 70 мол.% (см.^{34, 35}). Дальнейшее увеличение количества воды в реакционной смеси, несмотря на то, что зависимость между содержанием воды и величиной $\delta_{C=O}$ продолжает оставаться линейной, приводит к резкому повышению скорости полимеризации и величины k_p , что обусловлено гидрофобными взаимодействиями. Авторы работы⁷⁴ объясняют увеличение

скорости сополимеризации гидрофобно-модифицированных солей диметиламиноэтилметакрилата с метилметакрилатом или стиролом при переходе от диметилформамида к водному раствору влиянием гидрофобного взаимодействия в водных системах.

Даже при высоких концентрациях воды в смеси органический растворитель—вода в микроагрегаты входит преимущественно органический растворитель, при этом состав растворителя внутри этих микроагрегатов, т.е. вблизи активных центров, остается практически постоянным. В связи с этим сольватация полимера даже при относительно высокой концентрации воды в реакционной смеси, а также величина k_o (приведенная к одинаковой вязкости реакционной смеси) должны оставаться постоянными. Действительно, $\delta_{C=O}$ для полиакриламида, характеризующий образование водородных связей между карбонильной группой и водой, а также величина k_o остаются практически постоянными при изменении содержания воды в смеси с ДМСО от 0 до 50 мол.% (рис. 7). При более высоком содержании в смеси воды она начинает проникать в полимерный клубок; состав растворителя в клубке, где происходит реакция обрыва цепей, начинает изменяться, что и обуславливает наблюдаемое экспериментально изменение величин $\delta_{C=O}$ и k_o (см.^{55, 56}).

Гидрофобными взаимодействиями в водных растворах полимеров, по-видимому, определяются и установленные сравнительно недавно особенности сополимеризации водорастворимых мономеров. При исследовании сополимеризации акриламида с водорастворимыми мономерами анионной и катионной природы винилсульфокислотой и сернокислой солью диметиламиноэтилметакрилата в воде установлено, что состав образующихся сополимеров остается практически постоянным с увеличением конверсии вплоть до 70–80%-ного выхода полимера.^{75, 76} Такое поведение можно объяснить, предположив, что состав сополимеризующейся мономерной смеси внутри активной зоны полимеризации (в полимерном клубке) и вне ее различен, причем в активной зоне поддерживается постоянное соотношение между концентрациями сомономеров.

Эти закономерности, вероятно, являются специфической особенностью сополимеризации водорастворимых мономеров в водных растворах и связаны с образованием различных межцепных ассоциатов типа мицелл, которые предпочитают сольбилизируют гидрофобные группировки. Различие среднего состава исходной мономерной смеси и ее

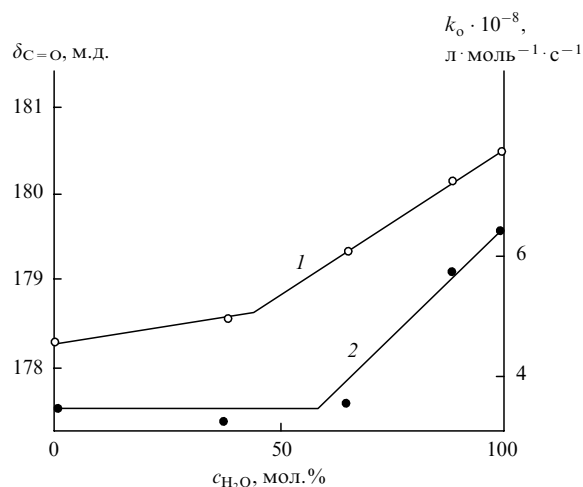


Рис. 7. Зависимость химического сдвига атома ^{13}C группы $C=O$ полиакриламида (1) и величины k_o (2), приведенной к одинаковой вязкости реакционной системы, при полимеризации акриламида от содержания воды в смеси с ДМСО⁵⁵

состава в активной зоне установлено при эмульсионной сополимеризации стирола и метилметакрилата с длинноцепными алкильными солями диметиламиноэтилметакрилата,⁷⁴ что подтверждает важную роль мицеллярных структур в воде при распределении мономеров в реакционной системе.

В зависимости от природы ионогенных сомономеров их сополимеры с акриламидом обогащены либо звеньями акриламида, либо звеньями второго сомономера. В системе акриламид—сернокислая соль диметиламиноэтилметакрилата сополимер обогащен звеньями катионного сомономера, при сополимеризации акриламида с винилсульфонатом натрия наблюдается обогащение сополимера звеньями акриламида. Скорость совместной полимеризации уменьшается при увеличении содержания ионогенного сомономера в исходной мономерной смеси независимо от природы ионогенного мономера. Такое различие можно объяснить следующим образом. При совместной полимеризации в водном растворе мономеров, обладающих различной гидрофобностью, в зависимости от состава сополимера образуется тот или иной тип гидрофобных ассоциатов, который обуславливает внедрение в него определенных количеств сомономеров. Очевидно, что более гидрофобный (по сравнению с акриламидом) катионный сомономер — сернокислая соль диметиламиноэтилметакрилата — входит в гидрофобные ассоциаты легче, чем акриламид. Поэтому его локальная концентрация вблизи активного центра выше, чем в исходной мономерной смеси. При увеличении количества полимера в растворе роль гидрофобных ассоциатов должна возрастать, что и приводит, вероятно, к наблюдаемому постоянству состава сополимера при изменении конверсии.

Несколько иная ситуация имеет место в системе акриламид—винилсульфонат натрия.⁷⁶ По гидрофильности эти сомомеры близки между собой. В связи с этим можно предположить, что в отличие от первой системы с катионным сомономером в данном случае состав мономерной смеси в полимерном клубке будет мало отличаться от среднего состава смеси. При этом следует иметь в виду, что винилсульфонат натрия в условиях проведения сополимеризации в работе⁷⁶ полностью ионизован и присутствует в виде свободных ионов, сольватированных молекулами воды. Вероятно, данное обстоятельство затрудняет вхождение заряженных винилсульфонатных анионов в гидрофобные ассоциаты, в связи с чем мономерная смесь в этих ассоциатах обогащена акриламидом по сравнению со средним составом исходной мономерной смеси.

Независимость состава сополимера от конверсии установлена также и при эмульсионной совместной полимеризации гидрофобно-модифицированной соли аминокислоты метакриловой кислоты со стиролом или метилметакрилатом. Для объяснения этого факта также привлекаются представления о различии составов мономерной смеси внутри и вне активной зоны вследствие сорбции полимерным клубком более гидрофобных сомономеров.⁷⁴

VI. Заключение

Приведенные выше результаты убедительно показывают, что природа растворителя — важный фактор, определяющий ход радикальной полимеризации водорастворимых мономеров. Влияние растворителя в случае водорастворимых мономеров существенно выше, чем в случае радикальной полимеризации таких малополярных мономеров, как, например, стирол. Особенно большое изменение как общей скорости реакции, так и величины k_p наблюдается при переходе от полимеризации в органических растворителях к полимеризации в водном растворе.

Влияние природы растворителя может быть связано с рядом причин, среди которых в первую очередь следует отметить следующие:

1. Образование донорно-акцепторных комплексов между полимерными радикалами и молекулами растворителя, приводящих к уменьшению реакционной способности радикалов.

2. Сольватация молекул мономера и полимерных радикалов или специфическое взаимодействие этих частиц с молекулами растворителя, в частности, за счет образования водородных связей, приводящих к изменению плотности электронов на $C=C$ -связи мономера или неспаренного электрона в радикале, а следовательно, к изменению реакционной способности реагирующих частиц.

3. Изменение конформационных характеристик полимерных молекул в растворителях, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к полимеру.

Однако отличительной особенностью полимеризации водорастворимых мономеров, по нашему мнению, является гидрофобное взаимодействие, возникающее в водных растворах полимеров. Оно приводит к резкому различию кинетических параметров полимеризации этого класса мономеров в воде и растворах органических растворителей. Гидрофобное взаимодействие также обуславливает значительное уменьшение скорости полимеризации и величины k_p при добавлении к воде уже небольших количеств органического растворителя вследствие предпочтительной сорбции органического растворителя полимерным клубком.

Естественно, что образование межцепных ассоциатов в результате гидрофобных взаимодействий, а следовательно, и их «каталитическое» воздействие должно зависеть от гидрофобности используемых мономеров.

В последнее время в литературе появилось довольно большое количество работ, посвященных исследованию реологических свойств водных растворов гидрофобно-модифицированных полимеров. Однако данные о кинетических особенностях полимеризации водорастворимых мономеров, содержащих гидрофобные группировки, практически отсутствуют. Вместе с тем, для подтверждения влияния гидрофобного эффекта на радикальную полимеризацию водорастворимых мономеров, по нашему мнению, необходимо расширить круг изучаемых объектов, особенно водорастворимых мономеров, содержащих гидрофобные группировки. Изучение полимеризации такого рода мономеров в воде, органических растворителях и водно-органических смесях различного состава, по-видимому, позволит получить дополнительную информацию о роли гидрофобных взаимодействий в процессе радикальной полимеризации в водных растворах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научного фонда (грант № M8R000) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93–03–1976).

Литература

1. К.Бемфорд, У.Барб, А.Дженкинс, П.Оньон. *Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений*. Иностран. лит., Москва, 1961
2. Х.С.Багдасарян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
3. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Makromol. Chem.*, **68**, 219 (1963)
4. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Z.Phys.Chem.*, **47**, 286 (1965)
5. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Z.Phys.Chem.*, **48**, 35 (1966)
6. С.Н.Бамфорд, С.Брумби. *Makromol. Chem.*, **105**, 122 (1967)
7. В.А.Кабанов. *Успехи химии*, **36**, 217 (1967)
8. Ю.Л.Спирин. *Успехи химии*, **38**, 1201 (1969)
9. А.Н.Праведников, С.Н.Новиков. *Высокомолекулярные соединения*, **1A**, 1404 (1971)
10. E.White, M.Zissel. *J.Polym.Sci., A-1*, 2181 (1963)
11. G.M.Burnett, G.G.Cameron, S.N.Joiner. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, **69**, 322 (1973)

12. J.Barton, J.Capek, V.Juranicova, M.Mlynarova. *Makromol. Chem.*, **181**, 1289 (1980)
13. M.Kamachi. *Adv. Polym. Sci.*, **38**, 56 (1981)
14. M.Kamachi. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1489 (1982)
15. E.L.Madruga, J.S.Roman. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **7**, 307 (1986)
16. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.Д.Семчиков. *Комплекснорадикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
17. В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский. *Успехи химии*, **48**, 1943 (1979)
18. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. *Полимеризация ионизирующихся мономеров*. Наука, Москва, 1975
19. Е.В.Бунэ, А.П.Шейнкер, Э.Н.Телешов. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 1347 (1989)
20. R.A.M.Thomson. In *Chemistry and Technology of water-soluble polymers*. (Ed. C.A.Finch). New York, 1983. P.31
21. Ю.Л.Спирин, Т.С.Яцемирская. *Высокомолекулярные соединения*, **11B**, 515 (1969)
22. В.А.Агасандян, Э.А.Тросман, Х.С.Багдасарьян, А.Д.Литманович, В.Я.Штерн. *Высокомолекулярные соединения*, **8**, 1580 (1966)
23. Е.В.Штамм, Ю.И.Скурлатов, Т.М.Карапутадзе, Ю.Э.Кирш, А.П.Пурмаль. *Высокомолекулярные соединения*, **22B**, 420 (1980)
24. А.И.Мартыненко. Дис. ... канд. хим. наук. ИХХС РАН, Москва, 1981
25. А.И.Мартыненко, Р.Рузиев, А.В.Нечаева, А.Т.Джалилов, Д.А.Топчиев, В.А.Кабанов. *Узб.хим.журн.*, 259 (1979)
26. Е.В.Бунэ, А.П.Шейнкер, А.Л.Изымников, Е.Д.Рогожкина, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **25A**, 93 (1983)
27. В.Ф.Громов. Дис. ... д-ра хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1989
28. V.F.Gromov, N.I.Galperina, T.O.Osmanov, P.M.Khomikovskii, A.D.Abkin. *Eur. Polym. J.*, **16**, 529 (1980)
29. M.Kamachi, J.Satoh, S.Nosakura. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1789 (1978)
30. M.Kamachi, D.J.Liaw, S.Nosakura. *Polym. J.*, **11**, 921 (1979)
31. Т.О.Османов, В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **20B**, 263 (1978)
32. F.S.De Schryer, G.Smets, G.J. Van Thielen. *J. Polym. Sci.*, **6B**, 547 (1968)
33. Е.В.Бунэ. Дис. канд. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1981
34. Т.М.Карапутадзе, В.И.Шумский, Ю.Э.Кирш. *Высокомолекулярные соединения*, **20A**, 1854 (1978)
35. Ю.Э.Кирш, А.И.Кокорин, Т.М.Карапутадзе, Л.А.Казарин. *Высокомолекулярные соединения*, **23B**, 444 (1981)
36. Л.А.Татарова, Т.Г.Ермакова, Ал.Ал.Берлин, Е.Ф.Разводовский, В.А.Лопырев, Н.Я.Кедрина, Н.С.Ениколопов. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 2205 (1982)
37. Дж.Пиментал, О.Мак-Клелан. *Водородная связь*. Мир, Москва, 1964
38. Н.И.Гальперина. Дис. ... канд. хим. наук. НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва, 1976
39. А.Л.Бучаченко, О.П.Суханова. *Успехи химии*, **36**, 474 (1967)
40. И.Л.Журавлева, Е.В.Бунэ, Ю.С.Богачев, Н.Н.Шапетько, А.П.Шейкер, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 380 (1985)
41. Е.В.Бунэ, И.Л.Журавлева, А.П.Шейнкер, Ю.С.Богачев, Э.Н.Телешов. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 1279 (1986)
42. И.Л.Журавлева, Е.В.Бунэ, Ю.С.Богачев, А.П.Шейнкер, Э.Н.Телешов. *Журн. орг. химии*, **23**, 2326 (1987)
43. Ю.С.Богачев, И.Л.Журавлева, В.Ф.Громов, Е.В.Бунэ, Э.Н.Телешов. *Журн. физ. химии*, **64**, 154 (1990)
44. В.А.Пальм. *Основы количественной теории органических реакций*. Ленинград, 1977
45. А.В.Чернобай, А.В.Гринаковская. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **25**, 1131 (1982)
46. И.Л.Журавлева, Е.Н.Завьялова, Ю.С.Богачев, В.Ф.Громов. *Высокомолекулярные соединения*, **28A**, 873 (1986)
47. G.Miyajima, K.Takahashi, K.Nishimoto. *Org. Magn. Reson.*, **8**, 413 (1974)
48. W.Holzmuller. *Plast. Kautsch.*, **20**, 121 (1973)
49. S.Schlick, P.A.Narayana, L.Kevan. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3322 (1978)
50. В.М.Сутягин, В.П.Лопатинский, В.Д.Филимонов. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 1968 (1982)
51. Ю.Д.Семчиков, В.Ф.Громов, Э.Н.Телешов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1442 (1991)
52. Т.О.Османов, В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский, А.Д.Абкин. *Докл. АН СССР*, **240**, 910 (1978)
53. Е.В.Бунэ, А.П.Шейнкер, Н.В.Козлова, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 1841 (1981)
54. С.И.Кленин, Е.Н.Быкова, И.А.Барановская, В.А.Молотков, В.И.Курылякина. В кн. *Химия и физика высокомолекулярных соединений*. (Тез. докл. 20 науч. конф.), Ленинград, 1983. С. 5; РЖХим, 16С62 (1983)
55. В.Ф.Громов, Ю.С.Богачев, Е.В.Бунэ, И.Л.Журавлева, Э.Н.Телешов. *Докл. АН СССР*, **309**, 871 (1989)
56. V.F.Gromov, Yu.S.Bogachev, Ye.V.Bune, I.L.Zhuravleva, E.N.Teleshov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 505 (1991)
57. Ю.С.Богачев, Е.В.Бунэ, В.Ф.Громов, И.Л.Журавлева, Э.Н.Телешов. *Высокомолекулярные соединения*, **33A**, 1464 (1991)
58. Ye.V.Bune, A.P.Sheinker, Yu.S.Bogachev, I.L.Zhuravleva, E.N.Teleshov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 509 (1991)
59. М.Н.Савицкая, Ю.Д.Холодова. *Полиакриламид*. Техника, Киев, 1969
60. F.Franks. In *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. (Ed. C.A.Finch). New-York, 1983. P.157
61. D.E.Graham. In *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. (Ed. C.A.Finch). New-York, 1983. P.321
62. В.Ф.Громов, Э.Н.Телешов. *Пласт. массы*, (10), 9 (1984)
63. C.L.McCormick, R.D.Hester, S.E.Morgan, A.M.Safieddine. *Macromolecules*, **23**, 2124 (1990)
64. C.L.McCormick, T.Nonaka, C.B.Johnson. *Polymer*, **29**, 731 (1988)
65. F.M.Winnik, A.R.Davidson, G.R.Hammer. *Macromolecules*, **25**, 1876 (1992)
66. H.Ringsdorf, J.Simon, F.M.Winnik. *Macromolecules*, **25**, 5353 (1992)
67. C.L.McCormick, C.E.Hoyle, M.D.Clark. *Macromolecules*, **24**, 2397 (1991)
68. S.A.Ezzel, C.L.McCormick. *Macromolecules*, **25**, 1881 (1992)
69. S.A.Ezzel, C.E.Hoyle, M.D.Clark., C.L.McCormick. *Macromolecules*, **25**, 1887 (1992)
70. A.Yekta, J.Duhamel, P.Brochard, H.Adiwidjaja, M.A.Winnik. *Macromolecules*, **26**, 1829 (1993)
71. C.Maecheling-Strasser, J.Francois, F.Cloudet. *Polymer*, **33**, 627 (1992)
72. И.В.Березин, К.Мартинек, А.К.Яцмирский. *Успехи химии*, **42**, 1729 (1973)
73. F.M.Winnik, M.F.Ottaviani, S.H.Bossmann, M.Garcia-Garibay, N.J.Turro. *Macromolecules*, **25**, 6007 (1992)
74. K.Nagai, J.Fujii, N.Kuramoto. *Polymer*, **33**, 3060 (1992)
75. V.F.Gromov, Yu.S.Bogachev, E.V.Bune, I.L.Zhuravleva, E.N.Teleshov. *Polym. Sci.*, **35**, 3 (1993)
76. A.I.Baranova., V.F.Gromov, E.V.Bune, Yu.S.Bogachev, N.V.Kozlova, E.N.Teleshov. *Polym. Sci.*, **36** (1994) in press

THE PECULIARITIES OF FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF WATER-SOLUBLE MONOMERS

V.F.Gromov, E.V.Bune, E.N.Teleshov

Karpov Institute of Physical Chemistry

10 Ul.Obukha, 103064 Moscow, Fax (095)975-2450

The results of the study of the solvent nature influence on the kinetic peculiarities of free-radical polymerization for water-soluble monomers have been summarized. The dramatic change in the rate of process for the polymerization of such monomers has been noted while using water solutions instead of organic solvents. Comparative analysis of the kinetic data and the results of spectroscopies, as well as viscosimetric, investigations, allowed one to propose polymerization mechanism for water-soluble monomers in different solvents. The distinctive feature of water-soluble monomers polymerization is hydrophobic interaction, which takes place in water solutions of polymers and results in sharp difference between kinetic parameters for such monomers polymerization in water and organic solvents.

Bibliography — 76 references.

Received 25th March 1994