

Радикальная полимеризация акриламида и его производных в присутствии комплексообразующих солей

В.Ф.Громов

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

Обобщены результаты по изучению радикальной полимеризации акриламида и его производных в присутствии неорганических солей — кислот Льюиса — в различных растворителях. Показано, что влияние неорганических солей на полимеризацию акриламида в значительной степени зависит от природы растворителя. При полимеризации в воде добавление кислот Льюиса не приводит к изменению скорости процесса. Наибольший эффект кислоты Льюиса оказывают при проведении реакции в малополярных органических растворителях. Отмечено, что изменение общей скорости процесса в присутствии кислот Льюиса обусловлено изменением констант скоростей реакций роста и обрыва цепей и вызвано образованием комплекса между амидной группой растущих радикалов и/или мономеров и неорганической солью. Введение заместителя в акриламид затрудняет комплексообразование с солью, в связи с чем влияние соли на полимеризацию замещенных акриламида выражено в меньшей степени, чем в случае акриламида.

Библиография — 52 ссылки.

Оглавление

I. Введение	93
II. Полимеризация акриламида и его производных в присутствии кислот Льюиса	94
III. Полимеризация <i>N</i> -замещенных акриламида в присутствии хлористого кальция	101
IV. Комплексно-радикальная полимеризация акриламида в присутствии хлористого цинка	102
V. Заключение	103

I. Введение

Исследования, проведенные в последние 15–20 лет, убедительно показали, что при радикальной полимеризации виниловых мономеров природа реакционной среды оказывает существенное влияние на общую скорость процесса, константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей, а также на молекулярные характеристики образующихся полимеров. Изменение природы растворителя или введение в реакционную систему различных комплексообразующих добавок способно в значительной мере изменить кинетические параметры процесса гомогенной радикальной полимеризации.

Особенно резкое влияние растворителя наблюдается при полимеризации водорастворимых мономеров. Так, при полимеризации таких мономеров, как акриламид, акриловые кислоты, *N*-винилпирролидон, третичные соли аминоксифиров (мет)акриловой кислоты, значение константы скорости роста цепи (k_p) возрастает в 50–100 раз при переходе от гомогенной

полимеризации в органических растворителях к полимеризации в водном растворе.^{1–6} Несколько меньший эффект природы растворителя оказывает на полимеризацию неполярных и малополярных виниловых мономеров, таких как стирол, метилметакрилат. Но и в этом случае при изменении природы растворителя общая скорость процесса может изменяться в несколько раз, а значение k_p при гомогенной полимеризации стирола изменяется в зависимости от природы растворителя на 50–70%. Подробно эти эффекты рассмотрены в ряде монографий и обзоров (см., например,^{1,7–14}). Анализ литературных данных показывает, что основными причинами, обуславливающими влияние природы растворителя на кинетические параметры гомогенной радикальной полимеризации виниловых мономеров, являются образование специфических комплексов между реагирующими частицами (мономер и полимерные радикалы) и молекулами растворителя, гидрофобные взаимодействия, возникающие при полимеризации водорастворимых мономеров в водных растворах, а также изменение качества растворителя по отношению к образующемуся полимеру. В случае малополярных углеводородных мономеров (типа стирола) фактором, определяющим влияние природы растворителя на k_p , является образование донорно-акцепторных комплексов между молекулами растворителя и растущими полимерными радикалами, приводящее к уменьшению активности этих радикалов.

Образование донорно-акцепторных комплексов между виниловыми мономерами и/или их радикалами, с одной стороны, и неорганическими солями, представляющими собой кислоты Льюиса, — с другой, также влияет на ради-

В.Ф.Громов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной полимеризации НИФХИ им.Л.Я.Карпова. Область научных интересов: химия высокомолекулярных соединений, радикальная полимеризация водорастворимых мономеров.

Дата поступления 13 октября 1993 г.

кальную полимеризацию виниловых мономеров. Детальный анализ работ, посвященных полимеризации в присутствии кислот Льюиса приведен в ряде публикаций (см., например,^{15–22}). Результаты исследований, обобщенных в этих обзорах, показывают, что введение в реакционную систему таких кислот Льюиса, как хлористый цинк, бромистый и хлористый алюминий, хлорное олово, хлористый литий, а также различные алюминийорганические соединения приводит к заметному изменению кинетики гомополимеризации ряда виниловых мономеров (акрилонитрил, метакрилонитрил, метилакрилат, метилметакрилат и др.) и совместной полимеризации этих мономеров. При этом существенно изменяются и молекулярные массы полимеров. Наблюдаемые кинетические эффекты большинство авторов объясняет комплексобразованием между компонентами реакционной системы и влиянием этих комплексов на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей. Образование комплексов в системах, содержащих виниловые мономеры и различные кислоты Льюиса, было установлено экспериментально с помощью спектроскопических методов; в ряде случаев комплексы между мономером и кислотами Льюиса были выделены в чистом виде. Исследование влияния природы комплексобразующего соединения на радикальную полимеризацию (мет)акрилонитрила и метил(мет)акрилата²³ позволило установить, что в зависимости от силы кислоты Льюиса, ее концентрации, а также донорно-акцепторных свойств мономера комплексобразующие соли могут действовать и как ускорители, и как ингибиторы этого процесса.

Таким образом, имеется обширный материал, убедительно свидетельствующий о влиянии природы растворителя и добавок комплексобразующих солей на радикальную полимеризацию большого числа виниловых мономеров. Одной из причин наблюдаемого влияния является формирование различного рода комплексов между компонентами реакционной системы. Вместе с тем природа образующихся комплексов и их влияние на кинетику полимеризации могут быть разными при полимеризации в различных растворителях или в присутствии кислот Льюиса. В связи с этим полезными для установления механизма влияния состава реакционной среды на кинетические параметры радикальной полимеризации могут быть данные о влиянии природы растворителя на радикальную полимеризацию в присутствии комплексобразующих солей. В данном обзоре обобщены результаты работ, связанных с выяснением именно этой проблемы.

В основном исследования влияния природы растворителя на полимеризацию в присутствии комплексобразующих солей были выполнены на примере акриламида и некоторых его производных. Полимеры акриламида обладают широким спектром важных эксплуатационных свойств.^{24–26} Они используются в качестве эффективных флокулянтов в процессах очистки питьевой и сточных вод предприятий металлургической, горно-добывающей и других отраслей промышленности, для увеличения нефтеотдачи, уменьшения гидродинамического сопротивления при движении воды по трубопроводам и различных объектов в воде, в текстильной, пищевой промышленности и т.п. Поэтому исследования механизма полимеризации акриламида и его производных в присутствии добавок солей представляют значительный интерес не только для установления фундаментальных закономерностей процесса радикальной полимеризации, но и для практических целей.

II. Полимеризация акриламида и его производных в присутствии кислот Льюиса

Известно, что амидная группа имеет плоскую конфигурацию, причем наиболее благоприятной является ее *транс*-форма.^{27, 28}



В отсутствие ионов металлов амидная группа практически нейтральна; в кислой среде она способна присоединять протон, причем протонирование происходит главным образом по атому кислорода.^{28, 29}

При комплексообразовании с ионами металлов связь C=O удлиняется, в то время как связь C—N укорачивается. Проведенные экспериментальные и теоретические исследования свидетельствуют об увеличении степени двоевзанности между атомами углерода и азота как в результате металлирования, так и при протонировании амидной группы в кислой среде.²⁷

Исходя из этих данных можно полагать, что при полимеризации амидных мономеров должно наблюдаться специфическое взаимодействие между амидной группой мономера и/или полимерного радикала и атомами металла кислоты Льюиса, приводящее к изменению реакционной способности реагирующих частиц, а следовательно, и кинетических параметров процесса полимеризации этих мономеров. Отчасти на такое изменение указывают данные по совместной полимеризации акриламида с другими виниловыми мономерами в присутствии кислот Льюиса. Так, при сополимеризации акриламида с акриловой кислотой добавление хлористого цинка существенно изменяет как константы сополимеризации, так и общую скорость процесса.³⁰ Если в отсутствие соли при сополимеризации этих мономеров в бензоле образуется статистический сополимер и система характеризуется константами сополимеризации $r_1 = 1.38$ и $r_2 = 0.36$, то при добавлении хлористого цинка при всех составах исходной мономерной смеси образуется чередующийся сополимер эквимольного состава. На изменение констант сополимеризации акриламида с винилацетатом и метакриловой кислотой в присутствии кислот Льюиса указывают также результаты работы³¹.

В начале 1980-х годов появилось несколько работ по исследованию комплексообразования акриламида и некоторых его производных с галогенидами различных металлов (в частности, с хлористым и бромистым цинком) в твердом состоянии и по полимеризации этих твердых комплексов.^{32–35} Была изучена также полимеризация ряда *N*-*трет*-алкилакриламидов в растворах под действием хлористого цинка. Образование твердых комплексов акриламида, метакриламида и их *N*-замещенных аналогов с галогенидами цинка, кадмия и ртути установлено в работе³². Способность к образованию комплекса в таких системах зависит как от структуры амида, так и от природы соли. Наличие объемистых *трет*-алкильных заместителей у атома азота амидной группы существенно понижает склонность мономера к комплексообразованию. Кроме того, метакриламид менее склонен к образованию комплексов, чем акриламид. Изучение структуры комплексов *N*-*трет*-бутил- и *N*-*трет*-амилакриламидов с хлористым цинком в диоксане показало, что электрофильная атака хлористого цинка в данном случае происходит по атому кислорода карбонильной группы амида.³³

Комплексобразование *N*-*трет*-бутил- и *N*-*трет*-гексил-акриламидов с хлористым цинком приводит к увеличению скорости радикальной полимеризации этих амидов в твердом состоянии. Образование комплексов таких амидов с бромистым цинком в большинстве случаев сопровождается уменьшением реакционной способности мономеров.³⁴ При одинаковой температуре полимеризации увеличение размера алкильного заместителя при атоме азота приводит к увеличению скорости твердофазной полимеризации закомплексованного мономера. Однако при одинаковой приведенной температуре (при постоянном отношении $T: T_{пл}$) наблюда-

Таблица 1. Полимеризация *N*-трет-бутилакриламида (I) и *N*-трет-амилакриламида (II) под действием хлористого цинка³⁵

Растворитель	Выход полимера, %	
	I	II
Вода	—	0.85
Пиридин	0.81	1.80
Диоксан	45.80	23.57
Этилацетат	0.81	2.52
Бензол ^a	60.00	40.00
Метанол	0	0
Ацетон	0	0

Примечание. Условия реакции: концентрация амида — 0.2866; соли — 0.1433 моль · л⁻¹; температура 60°C; время полимеризации 1 ч.

^a При полимеризации в бензоле полимер частично выделяется в виде отдельной фазы.

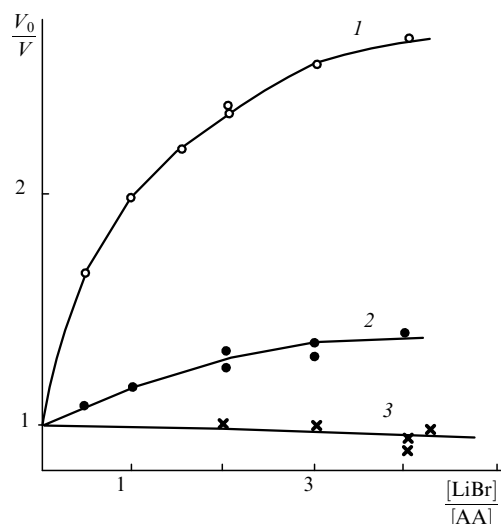
ется обратный ряд активности закомплексованных мономеров. Важно отметить, что энергия активации полимеризации закомплексованных мономеров выше, чем свободных амидных мономеров.

Полимеризация *N*-трет-алкилакриламидов (*N*-трет-бутил- и *N*-трет-амил-) в присутствии хлористого цинка протекает при 60°C даже в отсутствие радикального инициатора, если реакцию проводят в среде малополярных растворителей (бензол, диоксан).³⁵ Выход полимеров зависит от силы взаимодействия между солью и растворителем (табл. 1). В том случае, когда это взаимодействие очень сильное (с полярными растворителями — пиридином, этилацетатом и особенно водой), влияние кислоты Льюиса на реакционную способность мономера незначительно, и скорость полимеризации мала. Добавление воды к раствору мономера в диоксане разрушает связь между мономером и солью и тем самым уменьшает выход полимера.

Значительно более подробно изучено влияние кислот Льюиса на полимеризацию акриламида. Полимеризация этого мономера была детально изучена в различных растворителях и в присутствии неорганических солей различной природы, что позволило предложить обоснованный механизм этого процесса.

1. Влияние природы растворителя на полимеризацию акриламида в присутствии кислот Льюиса

Радикальная полимеризация акриламида в воде, а также в различных органических растворителях и водно-органических смесях в присутствии кислот Льюиса исследована в серии работ^{36–40}. Во всех случаях реакцию проводили под действием УФ-излучения в присутствии динитрила азоизомаасляной кислоты (ДАК) в качестве фотосенсибилизатора. В работах^{36, 39} описана полимеризация акриламида (АА) в водном растворе в присутствии бромистого лития. Из приведенных на рис. 1 данных видно, что при относительно малой скорости инициирования добавление соли (бромид лития) приводит к заметному уменьшению общей скорости реакции. Однако при более высоких скоростях инициирования влияние соли уменьшается, и реакция перестает зависеть от добавок соли. Анализ этих результатов (в частности, изучение влияния соли на порядок реакции полимеризации по инициатору, который меняется от 1 до 0.5 при увеличении концентрации соли) позволил сделать вывод, что добавки бромистого лития не оказывают влияния на константы скоростей реакций роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида в водном растворе.^{36, 39} Наблюдаемое же умень-

**Рис. 1.** Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в воде от концентрации бромистого лития.

Концентрация акриламида — 0.5 моль · л⁻¹; $T = 20^\circ\text{C}$; V_0 и V — скорости реакции в отсутствие и в присутствии соли соответственно. Концентрация ДАК, моль · л⁻¹: $0.5 \cdot 10^{-4}$ (1), $0.8 \cdot 10^{-3}$ (2, 3); интенсивность падающего УФ-света, отн.ед.: 1 (1, 2), 2.5 и 4.0 (3)

шение скорости при малых скоростях инициирования полностью обусловлено наличием примесей в системе. Вывод о том, что при полимеризации в водных растворах добавки кислот Льюиса не влияют на скорости реакций роста и обрыва цепей при полимеризации амидных мономеров, а также акрилонитрила, можно сделать и на основании работ^{35, 41}.

Следует отметить, что в некоторых исследованиях установлено изменение скорости полимеризации акриламида под действием ряда окислительно-восстановительных иницирующих систем при добавлении солей натрия, калия, железа, марганца и др. (см., например, работу²⁶). Однако этот эффект полностью обусловлен влиянием таких солей на скорость окислительно-восстановительного иницирования и не связан с взаимодействием солей с мономером и/или растущими радикалами.

Иная картина наблюдается при полимеризации акриламида в менее полярных растворителях. Добавление бромистого лития к раствору акриламида в диметилсульфоксиде (ДМСО) приводит к увеличению общей скорости полимеризации, которая достигает максимального значения при молярном отношении [соль]:[мономер] = 1.5 и затем несколько падает при дальнейшем увеличении концентрации соли (рис. 2). Порядок реакции по инициатору равен 0.5 как в отсутствие соли, так и при отношении [соль]:[мономер] = 1.5. При сохранении постоянного отношения концентраций соли и мономера порядок реакции по мономеру возрастает от 1.0 (в отсутствие соли) до 1.96 (при отношении, равном 1.5). Повышение этого отношения до 2.0 сопровождается понижением порядка реакции по мономеру.^{37, 39}

Добавление воды к ДМСО приводит к постепенному уменьшению влияния соли на скорость полимеризации акриламида. При небольших добавках воды (8.4 и 20 мол. % по отношению к ДМСО) на кривых зависимости общей скорости полимеризации (V) от концентрации соли наблюдается максимум, положение которого сдвигается в область более высоких концентраций соли по сравнению с полимеризацией в отсутствие воды (рис. 2, кривые 2, 3). При этом влияние соли на скорость полимеризации (т.е. отношение V/V_0 , где V_0 — скорость полимеризации в отсутствие воды) в присутствии воды больше, чем при полимеризации в сухом ДМСО. При более высоком содержании воды в смеси рас-

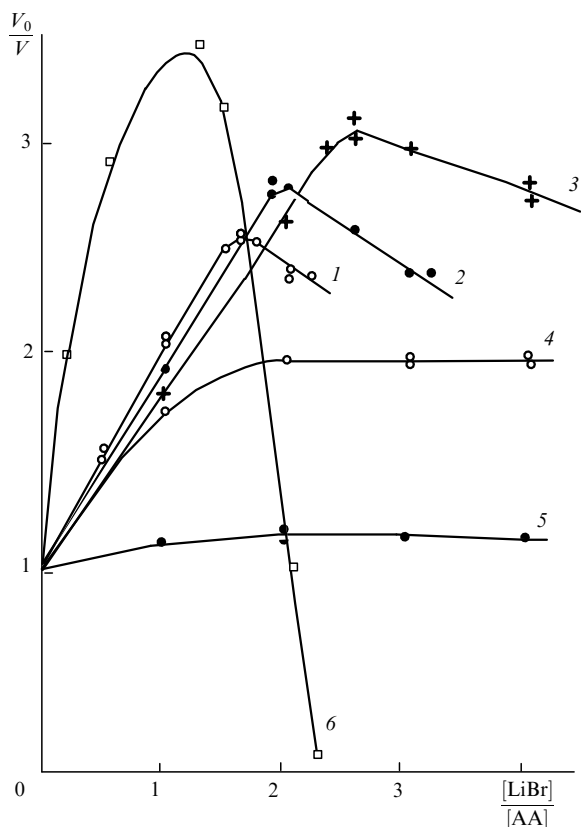


Рис. 2. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в ДМСО (1), смеси ДМСО–вода (2–5) и в тетрагидрофуране (ТГФ) (6) от концентрации бромистого лития. Концентрация акриламида — 0.5, ДАК — $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; содержание воды в смеси с ДМСО, мол. %: 2 — 8.4, 3 — 20, 4 — 65, 5 — 85

творителей (65 и 85 мол. %) максимальный эффект соли выражен в меньшей степени, чем в чистом ДМСО (рис. 2, кривые 4, 5). Кроме того, при высоком содержании воды практически не наблюдается уменьшения скорости реакции после достижения ею максимального значения.

Наибольшее влияние бромистый литий оказывает на полимеризацию акриламида в ТГФ. В этом растворителе реакция протекает с выделением полимера из раствора, поэтому скорость фотополимеризации оценивали на самых ранних стадиях процесса, когда изменение прозрачности реакционной системы вследствие выпадения полимера было не очень большим, т.е. скорость фотоиницирования оставалась практически постоянной. Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что как и в ДМСО, при полимеризации в ТГФ (кривая 6) скорость реакции достигает максимума при определенной концентрации соли, причем максимальное отношение V/V_0 в этом случае значительно выше, чем при полимеризации в ДМСО, и максимум наблюдается при меньшем отношении концентраций соли и мономера. Однако при более высоких концентрациях бромистого лития скорость полимеризации акриламида резко уменьшается.

Добавление к реакционной системе, содержащей бромистый литий и акриламид, насыщенного ацетамида приводит к уменьшению скорости полимеризации в ДМСО, причем этот эффект возрастает по мере увеличения концентрации ацетамида.^{39, 40} В отсутствие соли добавление ацетамида не влияет на скорость полимеризации акриламида. При полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии ацетамида добавление соли приводит к увеличению скорости реакции, однако ускоряющий эффект бромистого лития в этом случае

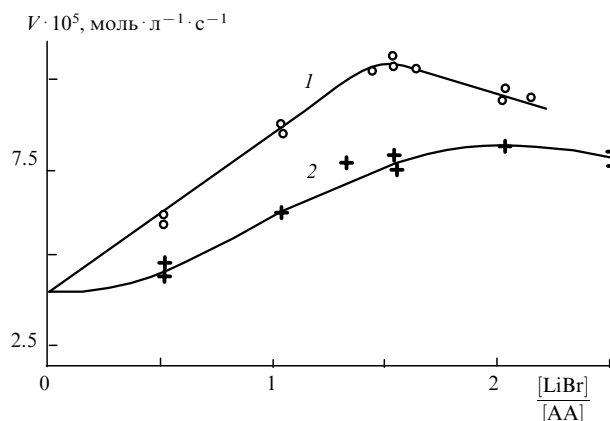


Рис. 3. Влияние концентрации бромистого лития на скорость полимеризации акриламида в ДМСО в отсутствие (1) и в присутствии 1.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ ацетамида (2). Концентрация акриламида — 0.5, ДАК — $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$

выражен в меньшей степени, чем при полимеризации в отсутствие ацетамида (рис. 3).

2. Влияние природы неорганической соли на полимеризацию акриламида

Влияние природы кислоты Льюиса на полимеризацию акриламида изучено при проведении реакции в ДМСО.^{38–40}

В качестве кислот Льюиса использовали хлориды лития, кальция и цинка. Реакцию проводили в тех же условиях, что и в присутствии бромистого лития. Во всех случаях реакция протекает без индукционного периода с постоянной начальной скоростью. При полимеризации в присутствии солей лития и кальция наблюдается максимум на кривых зависимости общей скорости процесса от концентрации соли (рис. 4). Однако положение максимума изменяется в зависимости от природы соли. По влиянию на общую скорость полимеризации акриламида изученные соли располагаются в следующий ряд: $\text{LiBr} < \text{LiCl} < \text{CaCl}_2$. Скорость полимери-

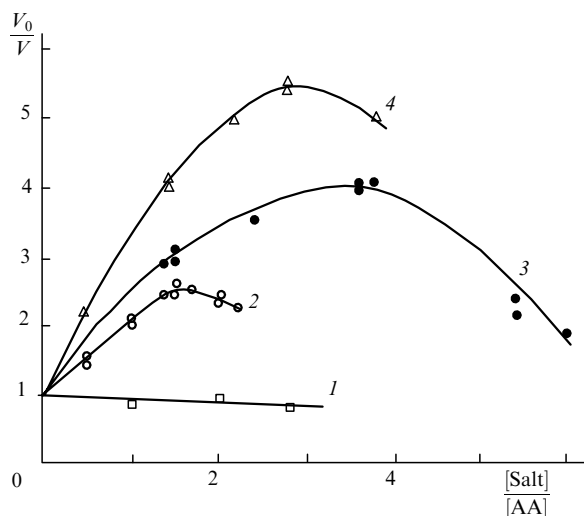


Рис. 4. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в ДМСО от концентрации соли. Концентрация акриламида — 0.5, ДАК — $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$; соль: 1 — ZnCl_2 , 2 — LiBr , 3 — LiCl , 4 — CaCl_2

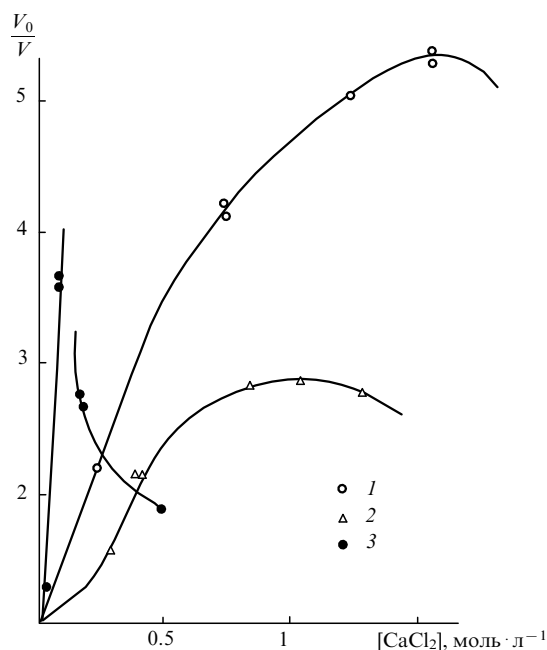


Рис. 5. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в ДМСО (1), формамида (2) и *N*-метилпирролидона (3) при 30° (1) и 20°С (2,3) от концентрации хлористого кальция. Концентрация акриламида — 0.5, ДАК — $3 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$

зации таких мономеров, как акрилонитрил и метилметакрилат,⁴² а также *N*-алкилакриламидов³⁵ значительно возрастает в присутствии хлористого цинка, однако добавление этой соли практически не изменяет скорость гомогенной полимеризации акриламида в изученных условиях.

Скорость полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития или хлористого кальция зависит от природы растворителя, в котором проводится реакция: ускоряющий эффект малых концентраций соли на процесс полимеризации возрастает с уменьшением полярности растворителя (рис.5).⁴⁰ Следует отметить, что как и при полимеризации *N*-трет-алкиламидов акриламида в малополярной среде,³⁵ полимеризация акриламида в *N*-метилпирролидоне (обладающем наименьшей полярностью из изученных в работе⁴⁰ растворителей) при отношениях [соль]:[мономер] в интервале 0.35–0.40 протекает даже в отсутствие радикальных инициаторов. При других концентрациях соли в *N*-метилпирролидоне самопроизвольная полимеризация акриламида в отсутствие УФ-излучения не происходит.

Порядок реакции по инициатору при полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии хлоридов лития и кальция, как и в случае бромистого лития, составляет 0.5. Порядок же реакции по мономеру (n) при постоянном отношении между солью и мономером меняется в зависимости от величины этого отношения от 1.3 до 3.6 (табл.2). Добавление солей к раствору акриламида в ДМСО приводит к значительному увеличению вязкости реакционного раствора. Так, при концентрации соли 0.75 моль $\cdot$ л $^{-1}$ вязкость раствора возрастает в 2 раза в случае хлористого и бромистого лития и в 4 раза при добавлении хлористого кальция. В соответствии с данными работы⁴³ увеличение вязкости реакционной смеси должно сопровождаться повышением общей скорости полимеризации. Поэтому были рассчитаны скорости реакции при одинаковой вязкости реакционного раствора, равной вязкости ДМСО, а затем вновь определен порядок реакции по мономеру (n'). При этом полагали, что скорость реакции пропорциональна вязкости реакционной системы в степени 0.5. Полученные результаты показывают (см. табл. 2), что порядок реакции по мономеру при полимеризации в присут-

Таблица 2. Порядок реакции по мономеру при полимеризации акриламида в ДМСО при различных соотношениях концентраций соли и мономера^{38, 39}

Соль	[Соль]:[Мономер]	n	Относительная вязкость раствора соли в ДМСО	n' (см. ^а)
LiBr	0.5	1.3	1.4	1.3
	1.0	1.6	1.6	1.3
	1.5	1.9	2.0	1.7
LiCl	0.5	1.4	1.4	1.2
	1.5	2.2	2.0	1.9
CaCl ₂	1.5	2.8	4.0	2.2
	3.0	3.6	19	2.5

Примечание. Условия реакции: концентрация акриламида — 0.5; ДАК — $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$.

^а n' вычисляли из величин скорости полимеризации, приведенных к одинаковой вязкости реакционной системы, равной вязкости ДМСО.

ствии хлористого кальция при высоких отношениях [соль]:[мономер] превышает 2.0, а при полимеризации в растворах, содержащих хлористый и бромистый литий, приближается к этой величине.

Добавки неорганических солей — кислот Льюиса — влияют не только на общую скорость полимеризации, но также и на молекулярную массу полимеров, которая существенно превышает молекулярную массу полиакриламида, синтезированного в отсутствие солей.^{38–40} Так, характеристическая вязкость полимера, полученного в ДМСО при концентрации мономера 0.5 моль $\cdot$ л $^{-1}$, составляет 0.88 дл $\cdot$ г $^{-1}$, в то время как полимеры, синтезированные в присутствии 1.0 моль $\cdot$ л $^{-1}$ бромистого и хлористого лития и хлористого кальция, имеют характеристическую вязкость соответственно 2.9, 3.5 и 4.1 дл $\cdot$ г $^{-1}$.

Изменение реакционной способности акриламида и/или его радикала в присутствии кислот Льюиса также приводит к изменению общей скорости процесса и констант сополимеризации акриламида со стиролом в ДМСО. Установлено,⁴⁰ что скорость полимеризации акриламида резко уменьшается при добавлении малых количеств стирола, причем этот эффект зависит от наличия в реакционной системе кислоты Льюиса. Так, при добавлении 5 мол.% стирола скорость полимеризации в отсутствие соли уменьшается в 17 раз, в то время как в системе, содержащей бромистый литий ([соль]:[акриламид] = 1.5) скорость падает в 32 раза, а при сополимеризации в аналогичных условиях в присутствии хлористого лития — в 40 раз. Константы сополимеризации акриламида со стиролом в ДМСО составляют: в присутствии хлористого лития $r_1 = 0.21$, $r_2 = 2.35$; в отсутствие соли $r_1 = 0.40$, $r_2 = 2.0$ (см.⁴⁴).

3. Механизм влияния солей на полимеризацию акриламида

Приведенные результаты свидетельствуют о специфическом взаимодействии между реагирующими частицами и солями Льюиса при полимеризации акриламида. Для подтверждения наличия такого взаимодействия были проанализированы ИК- и ПМР-спектры систем акриламид — соль в ДМСО.^{38–40} В ИК-спектрах полоса поглощения, характеризующая NH-группу мономера, смещается в присутствии бромистого лития в область меньших частот (рис. 6). В спектре ПМР также наблюдается небольшой сдвиг сигнала, характеризующего протоны NH₂-группы, в область более слабого поля.^{36, 40} Существенно больший сдвиг наблюдается при



Рис. 6. ИК-Спектры раствора акриламида в ДМСО (1) и в ДМСО + LiBr (2):

Концентрация акриламида — 0.5, соли — 0.75 моль · л⁻¹

добавлении к раствору акриламида в ДМСО хлористого лития и особенно хлористого кальция. В то же время добавление хлористого цинка к системе акриламид–ДМСО не сопровождается заметным сдвигом этого сигнала. Таким образом, спектроскопические данные свидетельствуют об образовании комплекса между амидной группой акриламида и неорганическими солями (за исключением хлористого цинка). Винильная группа C=C не принимает участия в комплексообразовании. Аналогичный результат получен и при изучении взаимодействия между метилметакрилатом и кислотами Льюиса.⁴⁵ На комплексообразование между амидной группой акриламида и солью указывают также приведенные выше кинетические данные о влиянии ацетамида на полимеризацию акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития. Если бы в образовании комплекса между акриламидом и солью участвовала винильная группа, то добавление ацетамида не изменило бы скорости полимеризации акриламида. По-видимому, ацетамид так же, как и акриламид, образует комплекс с бромистым литием, и добавление насыщенного амида в реакционную систему приводит к конкуренции между акриламидом и ацетамидом в процессе образования комплекса, что и обуславливает уменьшение скорости полимеризации. Тот факт, что добавление уже небольших количеств (по сравнению с акриламидом) ацетамида вызывает существенное падение скорости полимеризации, указывает на более высокую вероятность образования комплекса между солью и насыщенным амидом по сравнению с ненасыщенным акриламидом. К такому же выводу приводят данные ПМР-спектроскопии,^{36, 40} согласно которым в аналогичных условиях сдвиг сигнала, характеризующего протоны амидной группы, при добавлении бромистого лития происходит на 0.30 и 0.23 м.д. для ацетамида и акриламида соответственно. Данные ПМР-спектроскопии указывают на увеличение степени двоевязанности связи C–N в акриламиде при добавлении кислоты Льюиса. Можно полагать, что наличие двойной связи C=C, участвующей в сопряжении со связью C=O амида, понижает вероятность комплексообразования между акриламидом и солью по сравнению с ацетамидом.

Судя по данным ИК- и ПМР-спектроскопии, количество закомплексованного мономера в реакционной смеси невелико. Поэтому можно полагать, что определяющую роль в изменении скорости полимеризации акриламида в присутствии кислот Льюиса играют закомплексованные радикалы, обладающие более высокой активностью, а не закомплексо-

ванный акриламид.

Данные ПМР-спектроскопии позволили определить константу стабильности комплекса между акриламидом и солями (K) в различных растворителях.^{36, 38–40} Ниже приведены значения K при 27°C, найденные из зависимости смещения сигнала ПМР при 7.50 м.д. от концентрации акриламида при постоянной концентрации соли по методу Гильдебранда – Бенеши⁴⁶

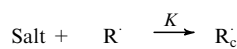
Растворитель	ДМСО	ДМСО	ТГФ	Вода
Соль	LiBr	CaCl ₂	CaCl ₂	LiBr
K , л · моль ⁻¹	0.066	0.14	0.23	0

Как и в случае бромистого лития, в системах, содержащих хлористый литий или хлористый кальций, основное влияние на процесс полимеризации оказывают, по-видимому, закомплексованные радикалы. Однако при больших концентрациях соли нельзя пренебрегать и участием в процессе закомплексованного мономера. Это особенно относится к полимеризации в растворе хлористого кальция в ДМСО, поскольку способность к комплексообразованию с акриламидом у этой соли наиболее высокая.^{36–40}

На основании полученных кинетических и спектроскопических данных авторами работ^{36–40} предложена следующая кинетическая схема образования комплекса между реагирующими частицами (мономером и радикалом) и солью, а также полимеризации акриламида в присутствии кислот Льюиса.

При участии в процессе полимеризации комплексно-связанных радикалов R'_c их концентрация в реакционной системе определяется из следующей реакции:

Если концентрация соли намного превышает концентрацию радикалов, то



$$[R'_c] = K[\text{Salt}]([R]_0 - [R'_c])$$

и

$$[R'_c] = \frac{K[\text{Salt}][R]_0}{1 + K[\text{Salt}]}$$

В предположении, что реакция роста цепи характеризуется константой k_p при участии незакомплексованных радикалов и k'_p в случае комплексно-связанных радикалов, получено следующее уравнение для общей скорости полимеризации в присутствии комплексообразующей соли:

$$V = [M]\{k_p([R]_0 - [R'_c]) + k'_p[R'_c]\} \quad (1)$$

После замены R'_c имеем

$$V = [M][R]_0 \left(\frac{k_p}{1 + K[\text{Salt}]} + \frac{k'_p K[\text{Salt}]}{1 + K[\text{Salt}]} \right) \quad (2)$$

Если $K[\text{Salt}] \ll 1$, то общая скорость полимеризации составит

$$V = [M][R]_0(k_p + k'_p K[\text{Salt}]) \quad (3)$$

Для процесса полимеризации не только комплексно-связанных радикалов, но и закомплексованных молекул мономера получено следующее уравнение скорости полимеризации:

$$V = [M][R]_0(k_p + k_1[\text{Salt}] + k_2[\text{Salt}]^2) \quad (4)$$

Здесь k_1 и k_2 — константы, характеризующие скорости реакции роста цепей соответствующих закомплексованных частиц и константу стабильности комплекса. Член $k_2[\text{Salt}]^2$, отсутствующий в уравнении (3), появляется в результате учета взаимодействия закомплексованных радикалов с мономером.

Из уравнения (4) следует, что общая скорость полимеризации должна линейно возрастать с концентрацией моно-

Таблица 3. Константы скоростей реакций роста (k_p) и обрыва (k_t) цепей при гомогенной полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии комплексообразующих солей (концентрация акриламида — 0.5 моль · л⁻¹) (см.³⁶)

[LiBr], моль · л ⁻¹	T, °C	$k_p \cdot 10^{-3}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	E_p , ккал · моль ⁻¹	$A_p \cdot 10^{-7}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	$k_t \cdot 10^{-7}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹	E_t , ккал · моль ⁻¹	$A_t \cdot 10^{-8}$, л · моль ⁻¹ · с ⁻¹
0	20	2.5	6.0	7.8	16.7	0.3	2.8
	30	3.7			16.9		
	40	5.0			17.3		
0.25	20	4.6	5.4	5.3	17.7	0.3	3.0
	30	6.8			18.1		
	40	9.0			18.4		
0.50	20	7.0	4.7	2.5	18.7	0.3	3.1
	30	9.7			19.0		
	40	12.5			19.3		
0.75	20	8.5	4.3	1.5	19.0	0.4	3.8
	30	11.6			19.4		
	40	14.5			19.8		
1.0	20	7.0	4.8	2.8	18.2	0.6	5.1
	30	10.0			18.8		
	40	12.9			19.4		

мера, а порядок реакции по соли в зависимости от соотношения между k_p , $k_1[\text{Salt}]$ и $k_2[\text{Salt}]^2$ должен изменяться или от 0 до 1 при участии в процессе полимеризации лишь закомплексованных радикалов (см. уравнение (3)), или от 0 до 2 при участии как закомплексованных радикалов, так и комплексно-связанного мономера. Поэтому суммарный порядок реакции полимеризации по мономеру и соли (т.е. при одновременном изменении концентраций соли и мономера, но сохранении постоянным соотношения между этими компонентами реакционной смеси) с увеличением концентрации соли должен меняться соответственно от 1 до 2 или от 1 до 3. Приведенные в табл. 3 экспериментальные данные хорошо согласуются с этими значениями. Кроме того, они подтверждают участие в процессе полимеризации акриламида в растворе в ДМСО в присутствии хлористого кальция закомплексованного мономера. Это становится понятным, если учесть, что в такой системе в условиях, соответствующих максимуму скорости на рис. 4 (кривая 4), концентрация закомплексованного акриламида составляет $\sim 15 \div 20\%$ от общего количества мономера.

Для выяснения механизма влияния неорганических солей на радикальную полимеризацию акриламида были определены абсолютные значения констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при проведении реакции в ДМСО в присутствии различных солей.^{38–40} Найдено, что изменение скорости полимеризации акриламида практически целиком обусловлено изменением констант скоростей роста и обрыва (k_t) цепей и не связано с изменением скорости иницирования при добавлении солей (см. табл. 3 и рис. 7). Аналогичная ситуация наблюдалась и при полимеризации акрилонитрила в присутствии кислот Льюиса.⁴²

Изменение общей скорости полимеризации, наблюдаемое при добавлении бромистого лития к раствору акриламида в ДМСО, вызвано главным образом изменением k_p (величина k_t меняется незначительно). Добавление этой соли приводит к уменьшению энергии активации реакции роста цепей, что может быть связано с уменьшением константы комплексообразования с температурой. Действительно, повышение температуры сопровождается уменьшением константы стабильности комплекса, а следовательно, и концентрации

закомплексованных радикалов, это и приводит к менее резкой температурной зависимости скорости реакции роста цепей.

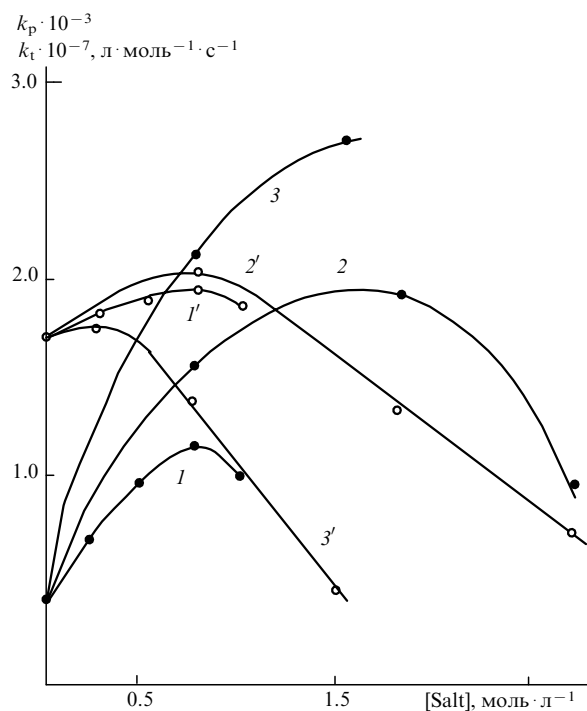


Рис. 7. Зависимость констант скоростей роста (1–3) и обрыва (1'–3') цепей от концентрации соли при полимеризации акриламида в ДМСО при 30°C.
Соль: 1 — LiBr, 2 — LiCl, 3 — CaCl₂

Константа комплексообразования уменьшается с повышением полярности растворителя. Это позволяет объяснить наблюдаемое влияние природы растворителя на полимеризацию акриламида в присутствии бромистого лития или хлористого кальция. Наибольшее влияние соль оказывает на процесс полимеризации в тетрагидрофуране ($K = 0.23 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$), в то время как в водном растворе ускоряющее влияние соли отсутствует (константа стабильности комплекса в воде равна нулю).

Величина k_p в присутствии комплексообразующих солей меняется симбатно с изменением общей скорости полимеризации (см. табл.3). Наблюдаемая экспериментально зависимость константы скорости обрыва цепей от концентрации соли обусловлена диффузионным контролем реакции обрыва полимерных цепей. Известно,⁴³ что константа скорости обрыва цепей меняется линейно с текучестью реакционной системы. Поэтому в работе⁴⁰ по формуле

$$k'_t = \eta k_0$$

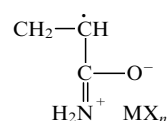
(где k'_t — экспериментально найденное значение, η — вязкость исходной реакционной смеси относительно ДМСО) была вычислена величина k'_t при вязкости, равной вязкости чистого ДМСО. Показано, что между величинами k'_t и концентрацией соли наблюдается линейная зависимость (рис. 8), которая свидетельствует об увеличении реакционной способности полимерных радикалов с повышением концентрации соли и является подтверждением выдвинутой концепции о комплексообразовании полимерных радикалов.³⁶⁻⁴⁰

Различие констант скоростей роста цепей, наблюдаемое при гомогенной полимеризации акриламида в ДМСО, содержащих различные соли, связано с разной степенью комплексообразования между активными центрами и солью. Следует иметь в виду, что полимеризация протекает с участием как комплексно-связанных, так и не связанных в комплекс свободных радикалов. Повышение константы комплексообразования приводит, естественно, к увеличению количества закомплексованных активных центров и тем самым к росту эффективной константы скорости реакции роста цепей. Поскольку константа комплексообразования для хлористого кальция с акриламидом в ДМСО выше, чем для бромистого лития, можно полагать, что константы комплексообразования этих солей с полимерными радикалами меняются в той же последовательности. Поэтому рост цепей должен происходить с наибольшей удельной скоростью в присутствии хлористого кальция и с наименьшей — при добавлении бромистого лития, что и наблюдается экспериментально. Как следует из данных ПМР-спектроскопии, хлористый цинк не образует комплекса с акриламидом в

растворе ДМСО. Поэтому добавление этой соли к раствору акриламида в ДМСО не приводит к изменению общей скорости полимеризации.

Образование комплекса между молекулами акриламида и солью сопровождается увеличением расстояния между сигналами, характеризующими протоны амидной группы мономера, в спектре ПМР. Если сигнал при 7.0 м.д. практически не смещается при добавлении солей, то сигнал при 7.5 м.д. сдвигается в слабое поле, что свидетельствует об увеличении степени двоевязанности связи C—N в акриламиде при образовании комплекса с солью.^{36, 38}

Более высокую реакционную способность закомплексованного акриламидного радикала, обуславливающую повышенную скорость полимеризации акриламида в присутствии кислот Льюиса, можно объяснить образованием следующей структуры:



особенностью которой является локализация неспаренного электрона у атома углерода.

При повышении температуры расстояние между сигналами, характеризующими протоны амидной группы акриламида, в спектре ПМР уменьшается, причем оба сигнала (при 7.0 и 7.5 м.д.) становятся более широкими. При определенной температуре эти два сигнала сливаются. Температура, при которой происходит слияние двух синглетов, определяется энергией вращения вокруг связи C—N и зависит от степени двоевязанности между этими атомами. Температура слияния сигналов существенно зависит от природы комплексообразующей соли и возрастает при переходе от бромистого лития (80°C) к хлористому литию (92°C) и далее к хлористому кальцию (106°C) (рис. 9). Такая зависимость указывает на более высокую степень двоевязанности связи C—N в акриламиде, закомплексованном с хлористым кальцием, по сравнению с акриламидом, закомплексованным с солями лития.

Наличие одного сигнала в спектре ПМР акриламида свидетельствует о свободном вращении вокруг связи C—N. В этом случае присутствие в системе кислоты Льюиса не сказывается на реакционной способности акриламидного радикала, а следовательно, на скорости полимеризации акриламида. Действительно, при полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития в ДМСО при 80°C, т.е. в условиях существования лишь одного сигнала от протонов амидной группы в спектре ПМР акриламида, добавление соли (в области максимума на зависимости, приведенной на рис. 2, кривая 1) не приводит к какому-либо изменению скорости полимеризации по сравнению со скоростью полимеризации акриламида в отсутствие соли.

Одной из причин, обуславливающих уменьшение общей скорости полимеризации, а также констант скоростей реакций роста и обрыва цепей после достижения их максимального значения, может быть изменение конформационных характеристик макромолекул в растворе при высоких концентрациях соли. Добавление большого количества соли приводит, вероятно, к ухудшению термодинамического качества растворителя и, как следствие этого (в соответствии с закономерностями, найденными при гомогенной радикальной полимеризации акриламида в отсутствие солей^{6, 47, 48}), — к уменьшению констант скоростей роста и обрыва цепей. В связи с этим максимум на кривых зависимостей общей скорости полимеризации и величины константы скорости реакции роста цепей от концентрации соли, вероятно, обусловлен конкурирующим влиянием, с одной стороны, комплексообразования, приводящего к увеличению скорости полимеризации и константы скорости роста, а с другой —

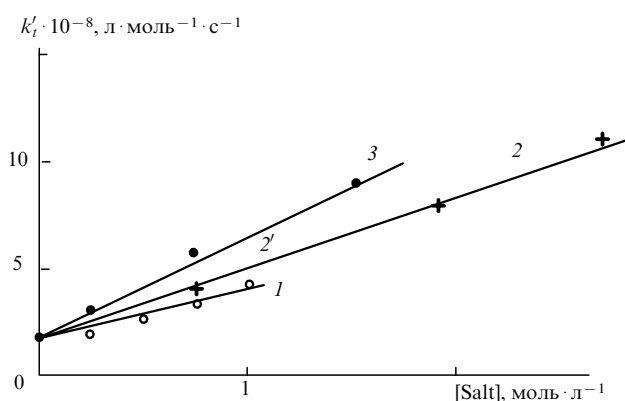


Рис. 8. Зависимость константы скорости реакции обрыва цепей, приведенной к одинаковой вязкости, при полимеризации акриламида в ДМСО при 30°C от концентрации соли.
Соль: 1 — LiBr, 2 — LiCl, 3 — CaCl₂

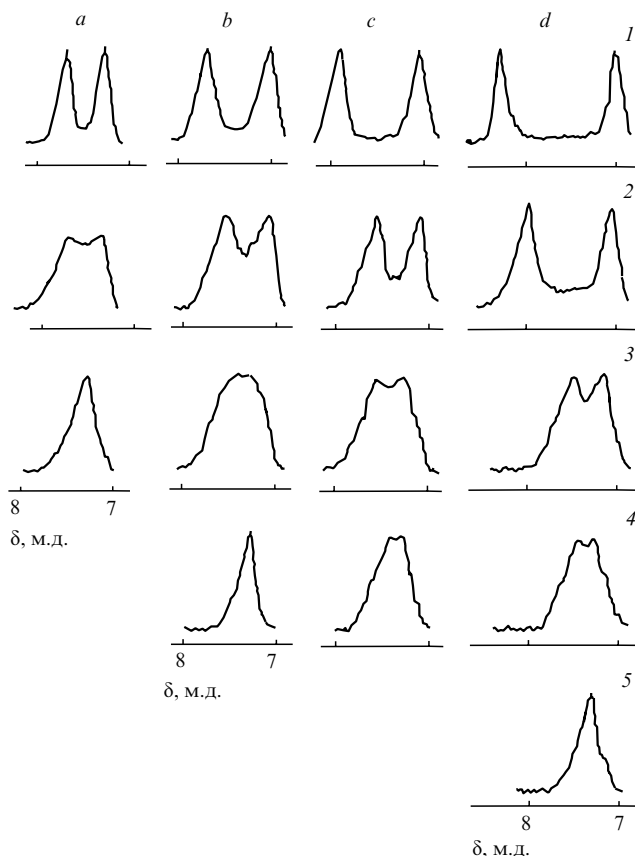


Рис. 9. Влияние температуры на форму спектра ПМР акриламида в ДМСО в присутствии различных солей.

Соль: *a* — без соли, *b* — LiBr, *c* — LiCl, *d* — CaCl₂; *T*, °C: 1 — 27, 2 — 50, 3 — 70, 4 — 90, 5 — 106

конформацией макромолекул, т.е. высаливающим действием солей. Более высокая склонность к комплексообразованию у хлористого лития и хлористого кальция по сравнению с бромистым литием приводит к сдвигу максимума скорости в область более высоких концентраций соли (см. рис. 4).

Известно, что при радикальной полимеризации углеводородных мономеров реакционная способность радикалов и мономеров изменяется антибатно.²³ Поэтому уменьшение скорости полимеризации в присутствии больших концентраций соли может быть обусловлено также и участием в реакции полимеризации комплексно-связанных молекул мономера, активность которых по сравнению с незакомплексованными молекулами акриламида должна быть понижена. Такой подход был предложен ранее для объяснения максимума на кривых, выражающих зависимость общей скорости процесса от концентрации соли при полимеризации метилметакрилата.²³ Участие комплексно-связанных молекул мономера в реакции может вносить существенный вклад, поскольку при высоких концентрациях соли, даже несмотря на относительно невысокую константу комплексообразования, количество закомплексованного мономера должно быть довольно заметным. Так, при 30°C и молярном отношении между хлористым кальцием и акриламидом, равном 4.0, количество закомплексованного мономера должно составлять ~30%. Однако, если принимать во внимание только изменение реакционной способности закомплексованного мономера и его относительное количество, максимум на зависимости общей скорости полимеризации от концентрации соли должен был бы в случае хлористого кальция находиться в области меньших концентраций, чем в

случае бромистого лития, поскольку константа комплексообразования с акриламидом для соли лития меньше, чем для хлористого кальция.

III. Полимеризация *N*-замещенных акриламида в присутствии хлористого кальция

Представления о влиянии комплексообразования амидной группы мономера с комплексообразующими кислотами Льюиса на кинетику полимеризации были подтверждены при исследовании полимеризации производных акриламида — метакриламида и *N*-мет-бутилакриламида — в различных растворителях в присутствии хлористого кальция. Изучена фотополимеризация *N*-мет-бутилакриламида в *N*-метилпирролидоне и метакриламида в формамиде.⁴⁹ Полимеризация этих мономеров протекает в гомогенных условиях как в отсутствие соли, так и при добавлении хлористого кальция. Во всех случаях полимеризация идет с постоянной начальной скоростью сразу же после включения УФ-света. Зависимость общей скорости полимеризации от концентрации соли приведена на рис. 10. Для сравнения на этом же рисунке представлены данные для полимеризации акриламида в формамиде и *N*-метилпирролидоне. Из этих данных следует, что при полимеризации акриламида в обоих изученных растворителях, а также метакриламида в формамиде добавление хлористого кальция приводит сначала к существенному увеличению скорости реакции, которая достигает максимального значения при определенной концентрации соли, а затем снижается. Начальная скорость полимеризации в этих системах пропорциональна квадратному корню из скорости иницирования; порядок реакции по мономеру близок к единице. Из величин общей скорости полимеризации и скорости иницирования, определенной при проведении процесса в присутствии эффективного ингибитора радикальной полимеризации (2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-*N*-оксида), были рассчитаны величины $k_p/k_t^{1/2}$. При полимеризации акриламида это отношение возрастает от

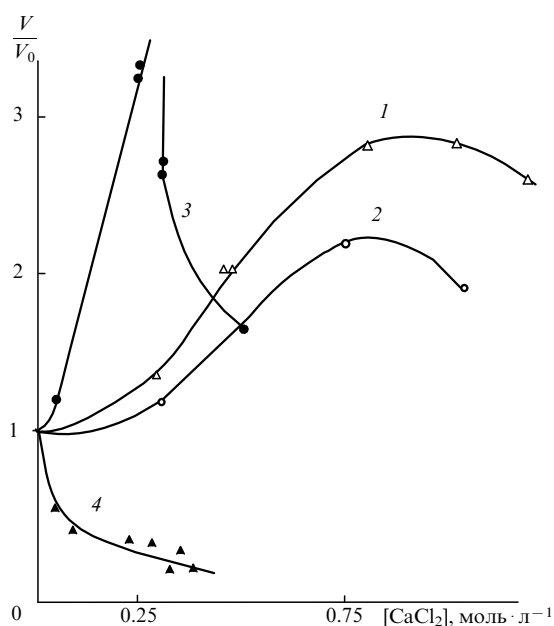


Рис. 10. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида и его производных в различных растворителях от концентрации хлористого кальция при 20°C.

Концентрация мономера — 0.5, ДАК — $3 \cdot 10^{-3}$ моль · л⁻¹.

Система: 1 — акриламид в формамиде, 2 — метакриламид в формамиде, 3 — акриламид в *N*-метилпирролидоне, 4 — *N*-мет-бутилакриламид в *N*-метилпирролидоне

0.61 в отсутствие соли до 2.0 при добавлении хлористого кальция (отношение $[\text{CaCl}_2]:[\text{акриламид}] = 1.8$). В случае метакриламида величина $k_p/k_t^{1/2}$ при добавлении такого же количества соли изменяется от 0.06 до 0.14. Сравнение общих скоростей и величин $k_p/k_t^{1/2}$ для этих систем показывает, что изменение скорости полимеризации при добавлении хлористого кальция фактически полностью обусловлено изменением скоростей реакций роста и обрыва цепей.

Влияние хлористого кальция на полимеризацию метакриламида в формамиде выражено в меньшей степени, чем в случае акриламида. Такое различие обусловлено уменьшением константы комплексообразования между метакриламидом и его радикалом, с одной стороны, и хлористым кальцием, — с другой. На меньшую степень комплексообразования метакриламида с бромистым литием по сравнению с акриламидом указывают данные ПМР-спектроскопии. Добавление бромистого лития ($0.75 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) к раствору акриламида в ДМСО ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) приводит к увеличению расстояния между сигналами, характеризующими протоны амидной группы, на 0.30 м.д. В то же время в случае метакриламида увеличение расстояния между сигналами протонов амидных групп в аналогичных условиях составляет 0.20 м.д. На меньшую склонность к комплексообразованию метакриламида с кислотами Льюиса указывают также данные работы.³²

В отличие от акриламида и метакриламида при полимеризации *N*-*трет*-бутилакриламида не наблюдается увеличения скорости процесса при добавлении хлористого кальция. Напротив, добавление даже самых малых количеств этой соли ($0.04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при концентрации мономера $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) приводит к заметному уменьшению скорости гомогенной полимеризации этого мономера в *N*-метилпирролидоне. Увеличение концентрации соли сопровождается дальнейшим падением скорости полимеризации *N*-*трет*-бутилакриламида (см. рис.10). По всей вероятности, наличие объемистого *трет*-бутильного заместителя при атоме азота в *N*-*трет*-бутилакриламиде значительно затрудняет (если не предотвращает полностью) образование комплекса между амидной группой и солью. В связи с этим добавление хлористого кальция к раствору *N*-*трет*-бутилакриламида не приводит к увеличению скорости полимеризации, но оказывает лишь «высаливающий» эффект, приводящий к ухудшению термодинамического качества растворителя и сопровождающийся уменьшением общей скорости полимеризации. Следует отметить, что полученный авторами работы⁴⁹ результат согласуется с данными (см. статью³⁵) о том, что в полярных растворителях самопроизвольная полимеризация *N*-*трет*-бутилакриламида в присутствии кислоты Льюиса протекает лишь в малой степени, либо вообще не имеет места.

IV. Комплексно-радикальная полимеризация акриламида в присутствии хлористого цинка

Вызывает интерес анализ причин, обуславливающих различное поведение таких солей, как хлористый и бромистый литий, хлористый кальций, с одной стороны, и хлористый цинк — с другой, при гомогенной полимеризации акриламида в ДМСО. Хлористый цинк представляет собой кислоту Льюиса средней силы и эффективно ускоряет полимеризацию ряда других виниловых мономеров, в частности акрилонитрила, метилметакрилата и некоторых других эфиров акриловой и метакриловой кислот. Поскольку в комплексообразовании неорганических солей с амидами принимают участие ионы металлов,^{27,28} можно было бы предположить, что различие влияния солей на полимеризацию акриламида в ДМСО связано с различной степенью диссоциации последних в относительно основном растворителе — ДМСО.^{36–40}

Для проверки этого предположения определена степень диссоциации различных солей в ДМСО, а также изучена полимеризация акриламида в присутствии хлористого цинка в другом растворителе.⁵⁰ Для определения степени диссоциации солей изучена зависимость удельной электропроводности их растворов в ДМСО от концентрации соли и найдена эквивалентная электропроводность (λ_∞) при бесконечном разбавлении. Для удобства все соли рассматривали как 1:1 электролиты. Найденные таким образом величины λ_∞ для хлористого и бромистого лития и хлористого кальция находятся в пределах $33–39 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$ и хорошо согласуются с имеющимися в литературе значениями.⁵¹ Степень диссоциации солей (α) рассчитывали как для слабых электролитов: из соотношения удельной и эквивалентной электропроводности. Полученные таким образом результаты показали, что при концентрациях солей лития и хлористого кальция в растворе в интервале $0.2–0.3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ степень их диссоциации составляет не менее 30%.

Удельная электропроводность растворов хлористого цинка в ДМСО практически не изменялась в интервале концентраций соли от 0.01 до $0.32 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и не превышала $1.0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot (\text{г-экв})^{-1}$. Таким образом, степень диссоциации этой соли в изученном интервале ее концентраций составляет $\sim 1–2\%$. По всей вероятности, при взаимодействии ДМСО с хлористым цинком происходит образование аддукта, что препятствует диссоциации этой соли в растворе ДМСО.

Известно, что хлористый цинк частично диссоциирован в растворе воды и тетрагидрофурана, содержащем 77.5 мол.% воды.⁵² Степень диссоциации соли при ее концентрации в таком растворе $0.1–0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ составляет 30–12%, т.е. близка к степени диссоциации солей лития и хлористого кальция в ДМСО. В связи с этим была изучена фотополимеризация акриламида в смеси ТГФ с водой в присутствии различных количеств хлористого цинка.⁵⁰ Как следует из приведенных на рис.11 результатов, при полимеризации в таких условиях наблюдается зависимость общей скорости полимеризации от концентрации соли, аналогичная зависимости, характерной для полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии солей лития и хлористого кальция (см. рис. 2 и 4).

Как и в случае других солей, изменение кинетических параметров полимеризации акриламида в присутствии хлористого цинка обусловлено комплексообразованием между реагирующими частицами и солью. Образование комплекса между мономером и хлористым цинком в смеси воды с

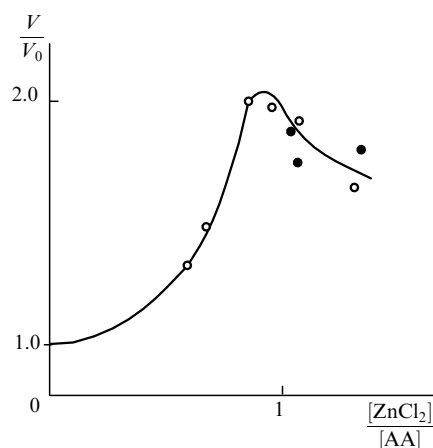


Рис. 11. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в смеси тетрагидрофурана с водой, содержащей 77.5 мол.% воды, от концентрации хлористого цинка при 20°C. Концентрация акриламида — $0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

тетрагидрофураном подтверждено данными ИК-спектрокопии: полоса поглощения при 1695 см^{-1} , характеризующая группу $\text{C}=\text{O}$ акриламида, смещается при добавлении соли в область меньших частот на 10 см^{-1} .

Максимальное изменение общей скорости полимеризации акриламида в присутствии хлористого цинка несколько меньше, чем при полимеризации в присутствии других изученных комплексообразующих солей в ДМСО. Более низкий эффект соли при полимеризации в смеси воды с тетрагидрофураном может быть, по крайней мере частично, обусловлен влиянием воды на комплексообразование между солью и акриламидом и/или его растущим радикалом. Действительно, добавление воды должно в значительной степени уменьшить константу комплексообразования амидной группы с солью.

Дальнейшее доказательство участия соли в ионизованном состоянии в процессе комплексообразования получено при исследовании системы акриламид–тетрагидрофуран–хлористый цинк. Добавление хлористого цинка к раствору в тетрагидрофуране не изменяет ИК-спектр акриламида, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования между хлористым цинком и мономером в этом растворителе.

На участие хлористого лития в ионизованной форме в процессе комплексообразования с акрилонитрильными радикалами, приводящего к увеличению их реакционной способности и, как следствие этого, возрастанию общей скорости полимеризации акрилонитрила в присутствии хлористого лития, указывают данные работы¹⁹. В связи с этим можно полагать, что влияние природы растворителя на комплексно-радикальную полимеризацию виниловых мономеров в присутствии неорганических кислот Льюиса обусловлено влиянием растворителя на диссоциацию кислоты Льюиса, а также на константу комплексообразования между ионами металла и реагирующими частицами (мономером и полимерными радикалами).

V. Заключение

Имеющиеся результаты показывают, что как и при полимеризации винильных мономеров, неорганические кислоты Льюиса оказывают существенное влияние на полимеризацию акриламида и его производных. Во всех случаях влияние неорганических солей, таких как галогениды металлов, обусловлено их комплексообразованием в ионной форме с мономером, а также растущими полимерными радикалами и изменением в результате такого комплексообразования реакционной способности реагирующих частиц. Образование комплексов между солями — кислотами Льюиса — и функциональными группами мономеров и/или растущих полимерных радикалов в значительной степени зависит от полярности растворителя, в котором проводится процесс полимеризации. Определенное влияние оказывают также и кислотно-основные характеристики растворителя. В связи с этим наибольший кинетический эффект кислоты Льюиса оказывают при полимеризации в относительно малополярных растворителях, не обладающих основными свойствами. При радикальной полимеризации акриламида в водном растворе добавление кислот Льюиса не изменяет кинетических параметров процесса и не влияет на молекулярные характеристики полиакриламида.

Приведенные в обзоре результаты свидетельствуют, что, как и при радикальной полимеризации таких виниловых мономеров, как акрилонитрил, метилметакрилат, винилпиридины, введение различных кислот Льюиса в реакционную систему позволяет регулировать процесс радикальной полимеризации акриламида и его производных. Таким образом, изменение состава реакционной среды позволяет проводить полимеризацию акриламида с различными скоростями и получать полимеры, характеризующиеся различными моле-

кулярными массами и обладающие необходимыми эксплуатационными свойствами.

Литература

1. В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский. *Успехи химии*, **48**, 1943 (1979)
2. В.А.Кабанов, Д.А.Топчиев. *Полимеризация ионизирующихся мономеров*. Наука, Москва, 1975
3. V.F.Gromov, N.I.Galperina, T.O.Osmanov, P.M.Khomikovskii, A.D.Abkin. *Eur. Polym. J.*, **16**, 529 (1980)
4. V.F.Gromov, Yu.S.Bogachev, Ye.V.Bune, I.L.Zhuravleva, E.N.Teleshov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 505 (1991)
5. Ye.V.Bune, A.P.Sheinker, Yu.S.Bogachev, I.L.Zhuravleva, E.N.Teleshov. *Eur. Polym. J.*, **27**, 509 (1991)
6. В.Ф.Громов, Е.В.Бунэ, Э.Н.Телешов. *Успехи химии*, **63**, 530 (1994)
7. G.Henrici-Olive, S.Olive. *Z. Phys. Chem.*, **48**, 35 (1966)
8. C.H.Bamford, S.Brumby. *Makromol. Chem.*, **105**, 122 (1967)
9. Ю.Л.Спирин. *Успехи химии*, **38**, 1201 (1969)
10. А.Л.Бучаченко, О.П.Суханова. *Успехи химии*, **36**, 474 (1967)
11. G.M.Burnett, G.G.Cameron, S.N.Joiner. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 322 (1973)
12. M.Kamachi. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1489 (1982)
13. C.Reinhardt. *Solvent effects in organic chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1979
14. А.Н.Праведников, С.Н.Новиков. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1404 (1971)
15. C.H.Bamford, A.D.Jenkins, R.Johnston. *Proc. Roy. Soc.*, **241**, 364 (1957)
16. C.H.Bamford, A.D.Jenkins, R.Johnston. *J. Polym. Sci.*, **29**, 355 (1958)
17. В.А.Кабанов, В.П.Зубов, Ю.В.Семчиков. *Комплексно-радикальная полимеризация*. Химия, Москва, 1987
18. В.П.Зубов, В.А.Кабанов. В кн. *Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т.9*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1977. С. 56
19. C.H.Bamford. *Pure Appl. Chem.*, **15**, 333 (1967)
20. В.А.Кабанов. *Успехи химии*, **36**, 217 (1967)
21. C.H.Bamford, S.Brumby, R.P.Wyane. *Nature*, **209**, 292 (1966)
22. В.П.Зубов, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения*, **13A**, 1305 (1971)
23. W.Kuran, S.Pasynkewicz, Z.Florjanczyk, E.Luszytyk. *Makromol. Chem.*, **177**, 2627 (1976)
24. М.Н.Савицкая, Ю.Д.Холодова. *Полиакриламид*. Техника, Киев, 1969
25. В.Ф.Громов, Э.Н.Телешов. *Пласт. массы*, (10), 9 (1984)
26. C.A.Finch. *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. Plenum Press, New York, London, 1983
27. H.Sigel, R.B.Martin. *Chem. Rev.*, **82**, 385 (1982)
28. P.Charabarti, J.D.Dunitz. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 1555 (1982)
29. Б.З.Волчек, А.В.Пуркина. *Высокомолекулярные соединения*, **9A**, 1257 (1967)
30. C.J.Mast, W.R.Cabaness. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 161 (1973)
31. Г.Ф.Сторож, В.К.Поддубный. *Вест. Львов. ун-та, Сер.хим.*, **22**, 19 (1980)
32. J.Zurakowska-Orszagh, K.Mirowski, A.Kaim. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 363 (1981)
33. J.Zurakowska-Orszagh, A.Kaim. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **22**, 649 (1984)
34. J.Zurakowska-Orszagh, K.Mirowski, A.Chajewski. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1775 (1982)
35. J.Zurakowska-Orszagh, A.Kaim. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 317 (1978)
36. Т.О.Османов. *Дис. канд.хим.наук*. НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, 1979
37. Т.О.Османов, В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **21A**, 1766 (1979)
38. Т.О.Османов, В.Ф.Громов, П.М.Хомиковский, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **22A**, 668 (1980)
39. V.F.Gromov, T.O.Osmanov, P.M.Khomikovskii, A.D.Abkin. *Europ. Polymer J.*, **16**, 803 (1980)

40. В.Ф.Громов. *Дис. д-ра хим. наук*. НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, 1989
41. T.Maekawa, S.Okamura. *J. Macromol. Sci.*, **A10**, 1565 (1976)
42. M.Imoto, T.Otsu, S.Shimizu. *Makromol. Chem.*, **65**, 174 (1963)
43. Х.С.Багдасарян. *Теория радикальной полимеризации*. Наука, Москва, 1966
44. В.Ф.Громов. *Дис. канд. хим. наук*. НИФХИ им.Л.Я.Карпова, Москва, 1969
45. М.Б.Лачинов. *Дис. канд. хим. наук*. МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва, 1970
46. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.П.Ромм. *Донорно-акцепторная связь*. Химия, Москва, 1973
47. В.Ф.Громов, Ю.С.Богачев, Е.В.Бунэ, И.Л.Журавлева, Э.Н.Телешов. *Докл. АН СССР*, **309**, 871 (1989)
48. Ю.С.Богачев, И.Л.Журавлева, В.Ф.Громов, Е.В.Бунэ, Э.Н.Телешов. *Журн. физ. химии*, **64**, 154 (199)
49. В.Ф.Громов, Е.Н.Завьялова, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **23Б**, 287 (1983)
50. В.Ф.Громов, Е.Н.Завьялова, А.Д.Абкин. *Высокомолекулярные соединения*, **24Б**, 44 (1984)
51. J.S.Dunnett, R.P.H.Gaser. *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 922 (1965)
52. W.Strommeier, A.E.-S.Mahgoub, F.Gernert. *Z. Electrochem.*, **65**, 85 (1961)

THE RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF COMPLEXING SALTS

V.F.Gromov

L.Ya.Karpov Institute of Physical Chemistry

10, Ul.Vorontsovo Pole, 103064 Moscow, Russian Federation, fax +7(095)975-2450

The results in the field of the radical polymerization of acrylamide and its derivatives in the presence of inorganic salts — Lewis acids in the various solvents were summarized. It was noticed that as in the polymerization other vinyl monomers containing ester, nitrile or amine functionalities the addition of Lewis acids results in variance of the kinetic features of the polymerization of acrylamide and its derivatives. The salts effect of the inorganic salt on the polymerization of acrylamide depends significantly on the solvent nature. In aqueous solution the addition of Lewis acids does not vary the polymerization rate. The maximum effect of Lewis acids is seen in the organic solvents having relatively low polarity. The variation of the total rate of polymerization in the presence of Lewis acids practically totally is due to the change of the k_p and k_t and is associated with the complexes formation between the amide group of the propagation radicals and/or monomers and inorganic salt in ionized state. Incorporation of a substituent in the acrylamide makes more difficult the formation of complex with the salt and so the effect of the salt on the polymerization of such monomers is lesser than in the case of acrylamide polymerization.

Bibliography — 52 references

Received 13th October 1994