

9. В. А. Сиднев, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1966, № 2, 15; 1967, № 3, 17.
  10. Л. А. Мурашова, А. А. Чеканова, М. А. Поляк, В. Г. Эпштейн, М. И. Фарберов, А. В. Бондаренко, В. Л. Масленникова, VI научно-техническая конференция по вопросам химии и технологии резины, «Прочность и усиление резин», Тезисы докл., Ярославль, 1966.
  11. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд-во иностр. лит., 1957.
- 

УДК 66.095.26.678.744

## О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА ВЕЛИЧИНЫ КОНСТАНТ РОСТА И ОБРЫВА ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА

*В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин,  
Н. А. Розанова*

Нами было показано [1], что скорость полимеризации акриламида в растворах под действием динитрила азоизомасляной кислоты увеличивается в ряду растворителей: тетрагидрофуран < диметилсульфоксид < вода, причем повышение общей скорости полимеризации обусловлено увеличением отношения  $k_p / k_o^{1/2}$  ( $k_p$  и  $k_o$  — константы скоростей реакций роста и обрыва полимерных цепей, соответственно). В данной работе проведено раздельное определение величин  $k_p$  и  $k_o$  при гомогенной полимеризации акриламида в растворах в воде и диметилсульфоксиде. Для этого была изучена фотополимеризация акриламида в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты в качестве фотосенсибилизатора.

**Исходные вещества.** Применили акриламид фирмы «Gee Lawson Chemicals, Ltd», возгоненный в вакууме  $10^{-3}$  мм при 100—110°. По данным бромид-броматного титрования содержание мономера в возгонном препарате составляло 99,5—100%. Вода — бидистиллат с электропроводностью  $(3—5) \cdot 10^{-6}$  ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Диметилсульфоксид (ДМС) сушили над гидридом кальция в течение нескольких дней при комнатной температуре и затем в течение 6—10 час. при 70° и перегоняли при остаточном давлении 3 мм; применяли фракцию, кипящую при 52°. Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из этанола и сушили в вакууме (т. пл. 103—104°). *n*-Бензохинон использовали квалификации х. ч.

**Методика.** Полимеризацию акриламида проводили под действием УФ-света длиной волны 366 мкм (лампа ДРШ-250, монохроматический светофильтр и кювета с раствором 0,04 моль/л CuSO<sub>4</sub>, толщиной 10 см). Питание лампы осуществлялось через стабилизатор напряжения.

Для определения средней продолжительности жизни кинетических цепей методом прерывистого освещения применяли набор дисков с вырезами; интервалы освещения и затемнения при вращении дисков были равны. Для вращения дисков применяли синхронные моторы Уоррена на 2 и 60 об/мин. Интервалы освещения и затемнения можно было менять от 0,03 до 15 сек. Для уменьшения диаметра светового луча непосредственно перед вращающимся диском устанавливалась диафрагма диаметром 3 мм (длина дуги сектора от 30 до 300 мм).

Реакционный сосуд представлял собой кварцевый цилиндр диаметром 30 мм и толщиной 15 мм, к которому присоединяли капиллярную трубку. Поглощение света в реакционном сосуде не превышало 20% и принималось равномерным по всей толщине сосуда. Заполнение реакционного сосуда проводили на вакуумной установке, на которой рабочий раствор освобождали от растворенного в нем воздуха много-кратным замораживанием и оттаиванием в вакууме ( $10^{-3}$  —  $10^{-4}$  мм). При полимеризации акриламида в ДМС заполнение реакционного сосуда вели в условиях, полностью исключающих попадание влаги в систему. Реакцию проводили в термостате, снабженном кварцевым окошком. Точность термостатирования  $\pm 0,01$ °. За ходом реакции следили по смещению уровня жидкости в капилляре через катетометр с точностью до 0,05 мм. Смещение уровня жидкости на 0,1 мм соответствовало в условиях наших опытов образованию 0,1—0,3% полимера. Уменьшение объема реакционной системы в ходе полимеризации акриламида составляло 12,5 см<sup>3</sup>/моль.

## Обсуждение результатов

Величины  $k_p / k_0^{1/2}$  определяли из значений общей скорости полимеризации и скорости инициирования по уравнению  $v = v_i^{1/2} \cdot \frac{k_p}{k_0^{1/2}} [M]$ . Ранее показано, что скорость полимеризации акриламида в воде [1, 2] и в ДМС [1] пропорциональна  $v_i^{1/2}$  и, как видно из наших данных (рис. 1),

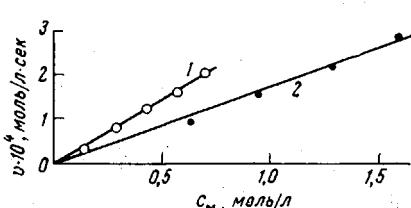


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости фотополимеризации акриламида в различных средах от концентрации мономера ( $c_m$ ):

1 — вода, 19°, [ДАК] =  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 — ДМС, 26°, [ДАК] =  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л

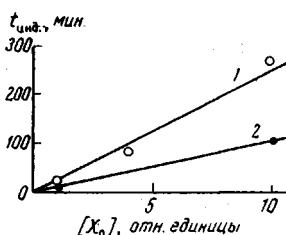


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость продолжительности индукционного периода ( $t_{\text{инд}}$ ) от концентрации ингибитора  $[X_0]$  при фотополимеризации акриламида в различных средах:

1 — вода, 19°, [ДАК] =  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[X_0] = 5,0 \cdot 10^{-6}, 2,0 \cdot 10^{-6}$  и  $5,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л;

2 — ДМС, 26°, [ДАК] =  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[X_0] = 2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

пропорциональна концентрации мономера в первой степени. Для определения скорости инициирования полимеризацию проводили в присутствии малых количеств эффективного ингибитора — *n*-бензохинона ( $10^{-6}$  —  $10^{-3}$  моль/л) при концентрации ДАК  $\sim 10^{-4}$  моль/л. Скорость инициирования вычисляли по уравнению [3]:  $v_i = \frac{a [X_0]}{t_{\text{инд}}}$ , где  $[X_0]$  — начальная концентрация ингибитора,  $a$  — коэффициент пропорциональности, равный двум, поскольку одна молекула бензохинона обрывает две реакционные цепи. Продолжительность индукционного периода ( $t_{\text{инд}}$ ) определяли из кинетических кривых ингибиции полимеризации из соотношения [3]

$\frac{v_{\text{инг}}}{v_{\text{ст}}} = 0,64$  ( $v_{\text{инг}}$  — скорость ингибиции полимеризации,  $v_{\text{ст}}$  — скорость полимеризации после полного израсходования ингибитора). Показана линейная зависимость  $t_{\text{инд}}$  от концентрации ингибитора (рис. 2).

В случае полимеризации в водном растворе при 19° и концентрации ДАК  $3,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $v_i = 6,7 \cdot 10^{-9}$  моль/л·сек,  $v / [M] = 2,9 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup>; величина  $k_p / k_0^{1/2}$  равна 3,5. В работе [4] для полимеризации акриламида в водном растворе при 25° и pH = 5,5 найдено близкое значение этой величины (3,3).

В растворе в ДМС при 26° и концентрации ДАК  $2,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $v_i$  составляет  $6,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л·сек,  $v / [M] = 1,7 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> и  $k_p / k_0^{1/2}$  равно 0,24.

Для определения значений  $k_p / k_0$  использован метод прерывистого освещения. Были измерены скорости полимеризации при различных временах освещения и затемнения. Времена жизни полимерных радикалов ( $\tau$ ) вычислены графически по уравнению [3]

$$\frac{v_{\text{прер}}}{v_{\text{непрер}}} = \frac{1}{2} \left[ \ln \frac{(1+z_1) \cdot e^{T/\tau} + (1-z_1) \cdot e^{-T/\tau}}{2} + \ln \frac{\frac{1}{z_2} + \frac{2T}{\tau}}{\frac{1}{z_2} + T} \right]$$

$$z_{1,2} = \mp \frac{1}{2} AT/\tau + \sqrt{(A/2)^2 \cdot (T/\tau)^2 + A}$$

$$A = \frac{1 - e^{2T/\tau}}{(1 - T/\tau) - (1 + T/\tau) \cdot e^{2T/\tau}}$$

Полученные результаты приведены в табл. 1. Затем из соотношения  $\tau = k_p/k_o \cdot [M]/v$  найдено отношение  $k_p/k_o$  и из полученных значений  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_p/k_o$  вычислены величины  $k_p$  и  $k_o$ , приведенные в табл. 2 (в таблице приведены также данные, полученные в работе [4], по полимеризации акриламида в воде).

Таким образом, показано, что более высокие скорости полимеризации акриламида в водных растворах по сравнению со скоростью его полимеризации в ДМС.

Таблица 1  
Фотополимеризация акриламида при прерывистом освещении

Интервалы освещения и затемнения, $T$ , сек.	$v_{\text{прер}} / v_{\text{непрер}}$	$T / \tau$	$\tau$ , сек.	Интервалы освещения и затемнения, $T$ , сек.	$v_{\text{прер}} / v_{\text{непрер}}$	$T / \tau$	$\tau$ , сек.
Вода ( $v_{\text{непрер.}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек; $[M] = 0,852$ моль/л)				ДМС ( $v_{\text{непрер.}} = 0,53 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек; $[M] = 1,275$ моль/л)			
0,125	0,714	—	—	0,5	0,708	—	—
0,5	0,714	—	—	0,9375	0,667	0,18	5,22
1,875	0,680	0,12	14,42	1,875	0,608	0,54	3,47
3,75	0,642	0,32	11,72	3,75	0,579	0,80	4,69
7,50	0,602	0,60	12,50	7,50	0,555	1,22	6,15
15,0	0,505	—	—	15,0	0,526	—	—
$\tau = 12,9$				$\tau = 4,9$			

ризации в ДМС обусловлены главным образом увеличением константы скорости реакции роста полимерных цепей. Этот результат подтверждается также тем, что, как показано нами ранее [1], в водных растворах образуются полимеры акриламида значительно более высокого молекулярного веса, чем в растворах в ДМС.

Таблица 2  
Константы скоростей реакции роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида

Растворитель	Температура, $^{\circ}\text{C}$	$k_p/k_o^{1/2}$ , л/моль·сек	$k_p/k$ , л/моль·сек	$k_p$ , л/моль·сек	$k_o$ , л/моль·сек
Вода	19	3,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$	8200	$5,5 \cdot 10^6$
Вода [4] ( $\text{pH} = 5,5$ )	25	3,3	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6000	$3,3 \cdot 10^6$
ДМС	26	0,21	$2,0 \cdot 10^{-4}$	220	$1,0 \cdot 10^6$

Полученный результат свидетельствует о более высокой реакционной способности акриламидного радикала в водном растворе. На это указывают также наши данные о совместной полимеризации акриламида со стиролом. Малые добавки стирола ингибируют полимеризацию акриламида в водном растворе в значительно большей степени, чем в ДМС.

Повышение реакционной способности акриламидного радикала может быть обусловлено присоединением протона, образующегося при диссоциации воды, к азоту амидной группы молекулы акриламида и значительной локализацией вследствие этого неспаренного электрона в образующемся растущем радикале \*.

\* Более высокие значения  $k_p$  в нейтральных и щелочных водных растворах по сравнению с ДМС обусловлены, вероятно, различной степенью взаимодействия реагентов.

## Выводы

1. Найдено, что при полимеризации акриламида в воде  $k_p = 8200$ ,  $k_o = 5,5 \cdot 10^6$ ; при проведении полимеризации в диметилсульфоксиде  $k_p = 220$ ,  $k_o = 1,0 \cdot 10^6$ . Таким образом, более высокие скорости полимеризации этого мономера в воде обусловлены более высоким значением  $k_p$ .

2. Рассмотрена возможная причина повышения реакционноспособности акриламидного радикала в водном растворе.

Научно-исследовательский  
Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
13 X 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1967.
2. E. Collinson, F. Dainton, G. McNaughton, Trans. Faraday Soc., 53, 476, 1957.
3. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966, стр. 111, 152.
4. D. Currie, F. S. Dainton, W. Watt, Polymer, 6, 451, 1965.

УДК 66.095,26-13

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТОДОМ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*К. А. Макаров, Л. Н. Воробьев, А. Ф. Николаев,  
Е. Сюда*

Свойства сополимеров зависят от их состава и структуры. Данные о составе сополимеров получают из значений констант сополимеризации, определяемых различными методами [1—5]. В данной работе для определения относительных активностей метилметакрилата (ММА) и стирола (Ст) при их сополимеризации в растворителе было использовано определение состава мономерной смеси с помощью метода газожидкостной хроматографии.

Этот метод был выбран как наиболее точный дифференциальный метод, позволяющий проследить незначительные изменения в составе мономерной смеси при протекании реакции сополимеризации, а также позволяющий исключить наиболее сложную и неточную стадию в определении констант сополимеризации — определение состава сополимера.

В литературе имеются немногочисленные данные о хроматографическом определении концентрации непрореагировавших мономеров [6, 7].

Сополимеризацию Ст и MMA изучали в растворителях (этилбензол, толуол) при 60°; концентрация смеси мономеров составляла 30%. Инициатором служил динитрил азоизомасляной кислоты, которого брали 1% от общего количества мономеров.

В работе применяли свежеперегнанные мономеры, имеющие следующие характеристики: MMA — т. кип. 100°,  $n_D^{20}$  1,413,  $d$  0,936; Ст — т. кип. 146°,  $n_D^{20}$  1,5462,  $d$  0,9090. Сополимеризацию проводили в цилиндрическом сосуде с термостатирующей рубашкой и капилляром, соединенным с резервуаром для отбора проб\*. Герметизация резервуара осуществлялась самозатягивающейся резиновой прокладкой, прокалывая которую производили частицы друг с другом за счет H-связей, разрываемых в результате сольватации растворителем (наибольшей в воде). Энергии этих связей входят в величину  $E_{\text{рост}}$ , что и приводит к уменьшению  $k_p$  в ДМС при данной температуре. В кислой среде вполне вероятно участие протонов в реакции роста, с чем, по-видимому, связано образование нерастворимого полимера в этой среде. (Примечание при корректуре.)

\* Сосуд сконструировал В. А. Панов.