

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СРЕДЫ НА РАДИКАЛЬНУЮ
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА**

В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин

В работах [1, 2] показано, что величины констант роста и обрыва полимерных цепей (k_p и k_o) при радикальной полимеризации акриламида в растворах зависят от природы растворителя. Установлено [1, 2], что константа общей скорости полимеризации акриламида (в уравнении $v_o = k \cdot c_m \cdot c_{in}^{1/2}$) в ряду изученных растворителей уменьшается в последовательности: вода с $\text{pH} = 7 >$ вода с $\text{pH} = 13 >$ формамид (ΦA)* $>$ диметилсульфоксид (ДМСО) $>$ тетрагидрофуран (TГФ). Еще в большей мере уменьшается в этом ряду растворителей величина k_p , поскольку скорость инициирования изменяется в обратной последовательности.

В данной работе определена температурная зависимость k_p и k_o (величины энергий активации и предэкспоненты в уравнении Аррениуса) и рассмотрены возможные причины этого эффекта.

Характеристики исходных веществ и методика исследования описаны в [1, 2].

Таблица 1
Полимеризация акриламида в различных растворителях

Темпера- тура, $^{\circ}\text{C}$	$k_p \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек	E_p ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$ моль/л·сек	$k_o \cdot 10^{-8}$ моль/л·сек	E_o моль/л·сек	A_o моль/л·сек
Вода ($\text{pH} = 7$)						
5,5	7,9					
19,0	9,4					
29,7	11,7	$2,7 \pm 0,5$	1,0	6,0 7,2 9,0	2,7	$7,8 \cdot 10^{10}$
Вода ($\text{pH} = 13$)						
5,0	3,2					
19,3	4,3					
30,0	5,8	$3,6 \pm 0,9$	2,2	1,5 1,7 2,0	1,0	$9,7 \cdot 10^8$
Формамид						
14,5	0,7?					
30,0	1,2					
40,0	1,5	$5,0 \pm 0,6$	4,4	1,9 2,3 2,4	0,8	$7,2 \cdot 10^8$
Диметилсульфоксид						
19,5	0,27					
26,0	0,35					
38,0	0,46	$5,4 \pm 0,6$	3,0	2,5 2,5 2,5	0	$2,5 \cdot 10^8$

Результаты, полученные в данной работе, приведены в табл. 1 **.

Как видно, увеличение k_p в изученном ряду растворителей обусловлено уменьшением энергии активации этой реакции; предэкспоненты практически одинаковы или изменяются незначительно в обратной последовательности.

* Полимеризация в растворе формамида изучена в данной работе.

** Величины k_p и k_o в статье [2] меньше истинных. Авторы благодарят В. А. Кабанова и М. Б. Лачинова, которые обратили наше внимание на это обстоятельство. В табл. 1 даны правильные значения этих величин, вычисленные по уравнениям 2.21 и 2.22, приведенным в монографии [3]. Для расчетов использованы таблицы из [4].

Величины k_o , энергия активации и предэкспонент этой реакции одинаковы во всех изученных растворителях за исключением воды при $\text{pH} = 7$. В этом случае получены более высокие значения как для E_o , так

Таблица 2
Теплоты растворения
акриламида

Растворитель	Теплота растворения, ккал/моль
Вода $\text{pH} = 7$	-2,9
	-2,9
Вода $\text{pH} = 13$ (0,1 н. NaOH)	-2,7
	-2,8
ΦA	-2,5
	-2,5
ДМСО	-1,1
	-1,1

и для A_o . Последняя величина больше, чем для других растворителей на два порядка, так что k_o несколько выше, несмотря на большую величину энергии активации (2,7 по сравнению с 0—1 ккал/моль).

Представляется наиболее вероятным, что наблюдаемые эффекты обусловлены межмолекулярным взаимодействием молекул акриламида между собой (в мономерной и полимерной формах), а также с молекулами растворителя. О различной степени такого взаимодействия свидетельствуют данные о теплотах растворения акриламида в изученных растворителях*, а также зависимость теплоты полимеризации акриламида, метакриламида и некоторых других полярных мономеров от природы среды [5]. Растворение акриламида является эндотермическим процессом, причем теплоты растворения по

абсолютному значению уменьшаются в ряду: вода с $\text{pH} = 7 >$ вода с $\text{pH} = 13 > \Phi\text{A} > \text{ДМСО}$ (табл. 2). Теплота полимеризации акриламида изменяется от 19,5 ккал/моль при полимеризации в водном растворе до 14 ккал/моль в неполярных растворителях (*n*-гексане и бензole). Для метакриламида эти величины равны, соответственно, 13,4 и 8,4 ккал/моль.

На основании этих данных можно предположить, что в водных растворах молекулы акриламида ассоциированы в наименьшей степени или вообще неассоциированы. В растворах ΦA и ДМСО молекулы мономера взаимодействуют между собой за счет водородных связей. Зависимость теплоты полимеризации от природы растворителя указывает на то, что молекулы мономера в растворах ассоциированы в большей степени, чем полимерные радикалы и молекулы полимера [5].

Такое межмолекулярное взаимодействие приводит к тому, что уровни энергии начального и конечного состояний в реакции роста полимерных цепей зависят от природы растворителя. Вследствие различной способности молекул мономера и полимерных радикалов образовывать водородные связи разность уровней энергии начального и конечного состояния в воде оказывается больше, чем в других применяемых нами растворителях.

Таким образом, при полимеризации в водных растворах энергия активации реакции роста цепей наименьшая, а теплота реакции — наибольшая. В ΦA и ДМСО, где молекулы мономера взаимодействуют между собой за счет водородных связей, величина энергии активации реакции роста существенно выше, так как в эту величину входит энергия, необходимая для разрыва межмолекулярных водородных связей.

Поскольку теплота полимеризации метакриламида в различных растворителях изменяется так же, как и для акриламида, уменьшение скорости полимеризации этого мономера в ряду вода — ДМСО — ТГФ [1] обусловлено теми же причинами.

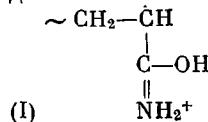
Из всех изученных растворителей вода является наиболее протонодонорным соединением и обладает наибольшей способностью к образованию водородных связей с мономером. В водном растворе наблюдается особенно

* Авторы благодарят С. И. Меерсон, под руководством которой в Московском текстильном институте определены теплоты растворения. Измерения проводили при 30° в жидкостном калориметре с изотермической оболочкой по диатермическому методу. Тепловое значение калориметра 20 кал/г·град. Перед растворением акриламид сушили в вакууме при 30° .

сильная сольватация акриламида молекулами растворителя. В предельном случае возможна химическая реакция между акриламидом и протонами, образующимися при диссоциации воды, поскольку акриламид, как и другие амиды карбоновых кислот, обладает слабыми основными свойствами.

В кислой среде, как известно из литературных данных [6], происходит присоединение протона к атому кислорода амидной группы. В нейтральной водной среде реакция протонирования также может иметь место, хотя константа равновесия этой реакции значительно меньше, чем в кислой. Однако наличие неспаренного электрона в акриламидном радикале, вероятно, приводит к увеличению основности этого радикала, повышая тем самым константу равновесия реакции протонирования.

Присоединение протона к атому кислорода акриламидного радикала и появление вследствие этого положительного заряда у атома азота приводят к локализации неспаренного электрона и к повышению реакционной способности акриламидного радикала I



В непротонизованном акриламидном радикале возможно сопряжение неспаренного электрона с двойной связью $\text{C}=\text{O}$; в ионизованном радикале I такого сопряжения не будет. Положительный заряд у атома азота оттягивает на себя π -электроны двойной связи $\text{C}=\text{N}$, препятствуя, таким образом, сопряжению неспаренного электрона радикала с этой двойной связью.

Представления о более высокой реакционной способности акриламидного радикала в воде вследствие присоединения к нему протона и участия этого радикала в той или иной степени в реакциях роста и обрыва цепей подтверждается следующими экспериментальными фактами, полученными в данной работе: 1) повышением констант скоростей роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида в водном растворе с уменьшением pH-среды от 13 до 7. Как следует из литературных данных [7], дальнейшее повышение концентрации H^+ до $\text{pH} = 1$ приводит к еще большему увеличению k_p и k_o , 2) увеличением скоростей реакции обрыва цепей в воде при $\text{pH} = 7$ по сравнению с величинами k_o при полимеризации акриламида в воде при $\text{pH} = 13$, ФА и ДМСО. Величина энергии активации реакции обрыва полимерных цепей в воде при $\text{pH} = 7$ на 1,7–2,7 ккал/моль больше, чем в других растворителях. Это различие обусловлено, вероятно, затратой энергии на преодоление отталкивания заряженных полимерных радикалов.

Более высокие скорости роста цепей при полимеризации акриламида в водном растворе по сравнению с полимеризацией в ФА и ДМСО обусловлены как более благоприятными условиями сольватации в воде, так и определенной ролью иона водорода, образующегося при диссоциации воды и взаимодействующего с амидной группой растущей цепи. Оба эти фактора взаимосвязаны и, несомненно, влияют симбатно на скорость полимеризации акриламида. Роль второго фактора, естественно, возрастает при увеличении концентрации H^+ .

Природа растворителя существенно влияет не только на кинетическое поведение акриламида при его раздельной полимеризации, но также на скорость совместной полимеризации этого мономера со стиролом. Добавление малых количеств стирола к акриламиду вызывает резкое уменьшение скорости процесса, причем наименьшее понижение скорости наблюдается в ТГФ, а наибольшее — в воде [1].

В соответствии с известными закономерностями совместной радикальной полимеризации [8] эти результаты свидетельствуют об увеличении реакционной способности акриламидного радикала в воде по сравнению

с активностью этого радикала в ФА, ДМСО и ТГФ. Такое различие может быть обусловлено участием образующегося в воде более активного протонизованного радикала в реакции с молекулами стирола. Кроме того, наблюдаемые эффекты связаны с различной степенью ассоциации полимерных радикалов в аprotонных растворителях.

Общая энергия активации полимеризации акриламида в ТГФ под действием динитрила азоизомасляной кислоты составляет 25,0 ккал/моль [1], а энергия активации распада этого инициатора в растворе в ТГФ, по нашим данным, равна 34,0 ккал/моль. Следовательно, $E_p - 1/2E_o = 8,0$ ккал/моль. Если по аналогии с данными, характеризующими полимеризацию акриламида в ДМСО, ФА и воде при pH = 13, считать, что $E_o = 0-1$ ккал/моль, то энергия активации реакции роста цепей в ТГФ составит около 8 ккал/моль. В соответствии с рассмотренным выше влиянием степени ассоциации молекул акриламида на энергию активации реакции роста наибольшее (в изученном ряду растворителей) значение этой величины свидетельствует о наиболее сильном взаимодействии между акриламидными молекулами и, хотя и в меньшей степени — между полимерными радикалами в растворе в ТГФ.

Более сильное взаимодействие между полимерными радикалами в ТГФ, чем в ДМСО и ФА должно приводить к более значительному понижению скорости реакции между этими радикалами и молекулами стирола в ТГФ по сравнению с ДМСО и ФА. В результате этой реакции на конце полимерной цепи появляется малоактивный стирольный радикал, вызывающий резкое ингибирование полимеризации. Так как скорость образования стирольного радикала в результате присоединения молекул стирола к акриламидному радикалу выше в растворах ДМСО и ФА, чем в ТГФ, то общая скорость полимеризации акриламида при добавлении малых количеств стирола в первом случае уменьшается в большей степени, чем во втором.

Выводы

1. Определена температурная зависимость констант скоростей реакций роста и обрыва полимерных цепей (величины энергий активации и предэкспоненты в уравнении Аррениуса) при полимеризации акриламида в воде (при pH = 7 и 13), формамиде и диметилсульфоксиде. Показано, что в изученном ряду растворителей уменьшение константы роста цепей обусловлено уменьшением энергии активации этой реакции.

2. Полученные результаты рассмотрены на основе представлений о различии в энергиях взаимодействия молекул мономера, а также полимерных радикалов, с одной стороны, и сольватацией этих частиц молекулами растворителя — с другой. Эти эффекты приводят к изменению энергии активации реакции роста полимерных цепей, что и определяет, в основном наблюдаемую зависимость скорости полимеризации от природы растворителя. Особенно сильная сольватация и наименьшее взаимодействие между молекулами мономера происходят в воде. В предельном случае возможно образование протонизированного радикала акриламида, обладающего более высокой реакционной способностью по сравнению с незаряженным радикалом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
19 VIII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов и др., Докл. АН СССР, 179, 374, 1968.
2. В. Ф. Громов и др., Высокомолек. соед., Б9, 754, 1968.
3. К. Бемфорд, У. Барб, А. Дженикинс, П. Оньюон, Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений, Изд-во иностр. лит., 1961.
4. Г. П. Гладышев. Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.
5. R. M. Joshi, J. Polymer Sci., 56, 313, 1962.
6. Б. З. Волчек, А. В. Пуркина, Высокомолек. соед., А9, 1257, 1967.
7. F. S. Dainton, W. D. Currige, W. S. Watt, Polymer, 6, 451, 1965.
8. А. Д. Абкин, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 338.