

УДК 541.64 : 547.398.1+546.171

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА
В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

*A. П. Шейнкер, A. M. Шкитов, T. E. Кугель,
A. Д. Абкин*

В связи с исследованием механизма радиолиза аммиачных систем в работе [1] была изучена полимеризация акриламида в жидким аммиаке при -65° . При этом было показано, что скорость полимеризации не зависит от мощности дозы, пропорциональна концентрации мономера в степени 1.8 ± 0.3 и заметно увеличивается в присутствии амида калия. Реакция не протекала, если раствор акриламида в аммиаке при -65° облучали светом в присутствии бензила и бензоина — эффективных фотосенсибилизаторов свободно-радикальной полимеризации. Авторы [1] пришли к выводу об анионном механизме радиационной полимеризации акриламида в жидким аммиаке при низких температурах. Однако с этим выводом не согласуются данные тех же авторов [1] о полимеризации акрилонитрила в этих условиях. Акрилонитрил является одним из наиболее активных мономеров в анионной полимеризации и, казалось бы, должен полимеризоваться по анионному механизму быстрее акриламида [2, 3]. Известно также, что полимеризация акрилонитрила в жидким аммиаке под влиянием амида натрия протекает с большой скоростью и с образованием полимера высокого молекулярного веса [4, 5].

Данное сообщение посвящено детальному исследованию механизма γ -инициированной полимеризации акриламида и его совместной полимеризации с акрилонитрилом в жидким аммиаке при низких температурах. Особое внимание было обращено на фазовое состояние системы, в которой проводили полимеризацию.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Акриламид фирмы «Gee Lawson Chemicals, LTD» возгоняли в вакууме $10^{-2} - 10^{-3}$ мм при 70° .

Акрилонитрил сушили хлористым кальцием, перегоняли на колонке, выдерживали в вакууме в течение 1 суток над окисью бария, после чего переконденсировали через стеклянный фильтр с -78 на -196° . Окись бария предварительно прокаливали в условиях вакуума $10^{-3} - 10^{-4}$ мм при $300^{\circ} \sim 4$ часа.

Аммиак обрабатывали амидом натрия в условиях, описанных выше, после чего переконденсировали при -60° в сосуд, охлаждаемый при -78° . После обработки триэтиламина металлическим натрием, а ацетонитрила и хлористого этила гидридом кальция эти растворители перегоняли, сушили над окисью бария аналогично акрилонитрилу и переконденсировали в вакууме.

Хроматографический анализ показал отсутствие примесей в использованных препаратах.

Методика полимеризации. Акриламид загружали в ампулы, имеющие отросток со стеклянной перегородкой, и откачивали в течение 2–3 час. при 0° и $10^{-3} - 10^{-4}$ мм. Затем ампулы запаивали и припаивали концом со стеклянной перегородкой к вакуумной установке. Вакуумную установку прогревали пламенем горелки (1 час и более) в условиях вакуумирования, промывали парами растворителя (или акрилонитрила), повторно вакуумировали, после чего в ампулу с акриламидом, разбив стеклянную перегородку, конденсировали необходимое количество соответствующего растворителя и акрилонитрила и ампулу отпаивали от установки. После плавления реакционной смеси ампулу помещали в сосуд Дьюара при заданной температуре и облучали γ -лучами на источнике Co^{60} . Полимер выделяли из реакционной смеси при полимеризации в растворе испарением аммиака при $-35 - -40^{\circ}$ с последующей отмывкой непрореагировавших мономеров и остатков растворителя

этиловым спиртом. В случае полимеризации в двухфазных системах во избежание пост-полимеризации сначала растворяли непрореагировавший твердый акриламид в жидком аммиаке в присутствии ингибитора (бензохинона) при -78° , а затем выделяли полимер, как описано выше. Отмытые этиловым спиртом полимеры доводили до постоянного веса в вакууме.

Определение вязкости полимеров производили в водном растворе при 30° .

Диаграмму фазового состояния системы акриламид — аммиак определяли методом термического анализа.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, акриламид с аммиаком образует стекла при содержании акриламида в смеси менее 0,28 мол. долей. Температура стеклования этих смесей определяется соотношением компонентов и не превышает -78° . Смеси, содержащие более 0,28 мол. долей акриламида, в определенной области температур образуют двухфазные системы кристаллический акриламид — насыщенный раствор акриламида в аммиаке.

Из рис. 2, а видно, что кривые, описывающие зависимость выхода полимера от относительного количества акриламида в системе при -56 , -78

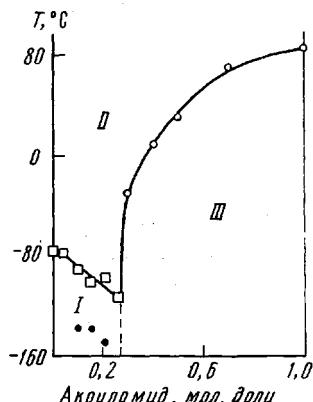


Рис. 1

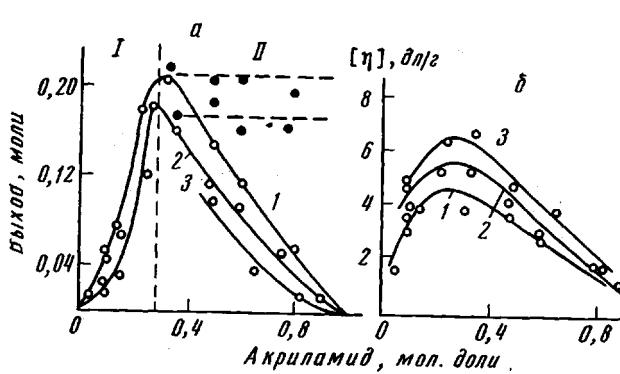


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость выхода (а) и характеристической вязкости (б) полимера от относительного количества акриламида при полимеризации в системе акриламид — аммиак. Температура полимеризации: 1 — -56 , 2 — -78 , 3 — -91° . а — расчет, б — эксперимент (γ -лучи, 32 рад/сек). I — жидкость, II — кристаллы + жидкость

и -91° , проходят через максимум при содержании акриламида ~ 28 мол. долей, что практически отвечает насыщенному раствору акриламида в аммиаке при данной температуре.

В отсутствие аммиака акриламид при данных условиях опыта не полимеризуется. В связи с этим можно предположить, что при полимеризации в двухфазных системах кристаллический акриламид также не полимеризуется. На основании фазовой диаграммы системы акриламид — аммиак (рис. 1) легко показать, что в условиях наличия двух фаз (при содержании акриламида в исходной смеси более 28 мол. долей) увеличение выхода полакриламида до максимального значения обусловлено возрастанием количества жидкой фазы, в которой происходит реакция полимеризации. Выход полимера, отнесенный к 1 молю жидкой фазы, остается практически постоянным, независимо от относительного количества акриламида в исходной смеси (рис. 2, а), и равным выходу полимера при полимеризации акриламида в насыщенном растворе в аммиаке в отсутствие кристаллической фазы.

При переходе от двухфазных систем к полимеризации в жидкости, где количество акриламида в исходной смеси менее 28 мол. долей, выход полимера (рис. 2, а) уменьшается с увеличением относительного количества амиака в системе вследствие понижения концентрации мономера в растворе.

Характеристическая вязкость $[\eta]$ полимеров, образующихся в растворе, растет с увеличением мольной доли акриламида в исходной смеси, а при полимеризации в двухфазных системах, наоборот, уменьшается (рис. 2, б). Уменьшение $[\eta]$ в двухфазных системах при сохранении постоянной скорости полимеризации, по-видимому, связано с реакцией пере-

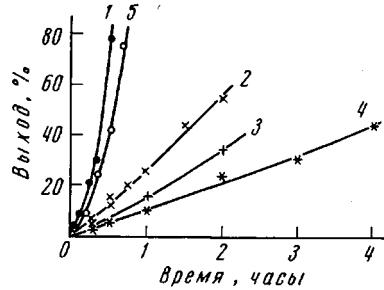


Рис. 3

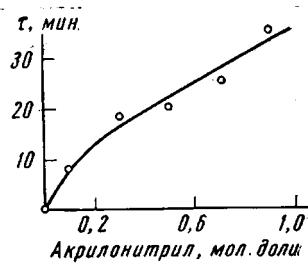


Рис. 4

Рис. 3. Кинетика полимеризации акриламида в присутствии амиака при температурах:

1 — 0°; 2, 3 — -56°; 4 — -78°; 5 — -91° (γ-лучи, 32 рад/сек). 1, 2, 5 — полимеризация в растворе, концентрация акриламида: 1, 2 — 2, 5 — 8 моль/л; 3, 4 — полимеризация в двухфазных системах кристаллический акриламид — насыщенный раствор акриламида в амиаке; мольное соотношение акриламида : амиак = 0,5 : 0,5

Рис. 4. Продолжительность индукционного периода τ при сополимеризации акриламида с акрилонитрилом в амиаке при 0°. Суммарная концентрация мономеров 2 моль/л; γ -лучи, 32 рад/сек

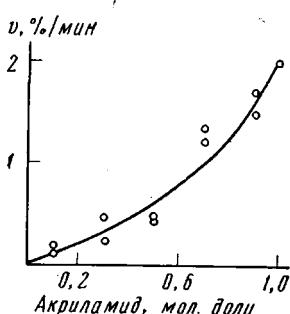


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости сополимеризации v акриламида с акрилонитрилом в жидком амиаке при 0° от исходного соотношения мономеров. Суммарная концентрация мономеров 2 моль/л, γ -лучи, 32 рад/сек

дачи цепи, особенно сильно проявляющейся в присутствии кристаллического акриламида. О наличии реакций передачи цепи свидетельствует возрастание $[\eta]$ полимеров с понижением температуры полимеризации от -56 до -91°, если учесть, что скорость полимеризации при этом несколько понижается.

Из данных по полимеризации акриламида в присутствии амиака при различных температурах, приведенных на рис. 3, а также на рис. 2, а, видно, что хотя выход полимера и уменьшается с понижением температуры, но не столь сильно, как это следовало бы из данных по величине энергии активации полимеризации акриламида в таких растворителях, как формамид и диметилсульфоксид [6]. Приближенная оценка величины энергии активации полимеризации акриламида в жидком амиаке приводит к значению 2,9 ккал/моль. Известны и другие случаи, когда реакции передачи цепи приводят к понижению суммарной энергии активации процесса полимеризации [7].

Наблюдаемое уменьшение скорости полимеризации акриламида в растворе в амиаке с понижением температуры уже указывает на радикальный механизм этой реакции.

Как установлено в ряде работ, переход от радикального механизма к ионному характеризуется наличием минимума на кривых, описывающих зависимость скорости полимеризации от температуры [3, 8, 9].

Особенно убедительные данные о радикальном механизме полимеризации были получены при исследовании влияния растворителей различной природы на полимеризацию акриламида в жидким аммиаке. Как видно из таблицы, добавление к аммиаку хлористого этила, ацетонитрила или триэтиламина практически не влияет на выход полимера. Как известно, хлористый этил резко уменьшает, а триэтиламин, наоборот, увеличивает скорость радиационной анионной полимеризации [10]. Более того, полимеризация акриламида в жидким аммиаке как при 0°, так и при -56° резко ингибируется дифенилпикрилгидразилом — эффективным ингибитором радикальной полимеризации (таблица).

Влияние различных добавок на полимеризацию акриламида в жидким аммиаке (γ -лучи, 32 рад/сек)

Концентрация акриламида в растворе, моль/л	Добавка	Количество добавки, об. % к NH_3	Температура полимеризации, °С	Время облучения, мин.	Выход полимера, %
1	Хлористый этил	— 4	-78 -78	60 60	9,3 9,6
			-56 -56	15 15	7,6 6,5
2	Ацетонитрил	— 5 10	-56 -56 -56	15 15 15	7 6,0 6,6
			-56 -56	30 30	13 9,1
2	Триэтиламин	— 5 10	-56 -56	20 20	27,3 6,2
			0	20	2,9
2	Дифенилпикрилгидразил	— 1,2*	—56 —56	55 55	25 4,8 **
			—56 —56	55 55	

* Концентрация в NH_3 , ммол/л. ** Индукционный период 30 мин.

Некоторое понижение выхода полимера в присутствии добавок триэтиламина (таблица), по-видимому, обусловлено реакциями передачи цепи [7].

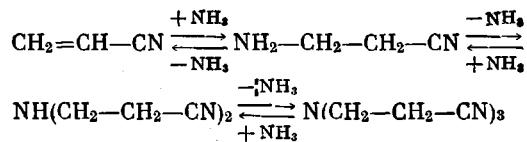
Вывод о радикальном механизме полимеризации акриламида в жидким аммиаке подтверждается данными по совместной полимеризации акриламида с акрилонитрилом в жидким аммиаке при 0° и -56°. В отсутствие акрилонитрила при 0° полимеризация акриламида, как видно из приведенных выше данных, протекает без индукционного периода. Добавление 0,1 мол. доли акрилонитрила к акриламиду приводит к возникновению индукционного периода, продолжительность которого увеличивается по мере возрастания мольной доли акрилонитрила в исходной смеси (рис. 4). После окончания индукционного периода полимеризация протекает с заметной скоростью и образуются сополимеры, обогащенные акриламидом во всем интервале исходных составов. Существенно, что полимеры, полученные во всем интервале исходных составов, растворимы в воде. По данным ИК-спектров, эти полимеры содержат нитрильные звенья.

Радикальной полимеризации акриламида с акрилонитрилом в воде при 30° исследована в [11].

При -56° индукционные периоды при добавлении акрилонитрила к раствору акриламида в аммиаке столь велики, что не удалось наблюдать полимеризацию в системе, содержащей более 0,02 мол. долей акрилонитрила. При добавлении 0,02 мол. долей акрилонитрила к акриламиду индукционный период составляет более 6 час. После окончания индукционного периода полимеризация идет со скоростью, значительно меньшей скорости раздельной полимеризации акриламида.

Замена акрилонитрила ацетонитрилом не приводит к ингибираванию полимеризации акриламида в жидким аммиаке. Индукционный период, возникающий при добавлении акрилонитрила к акриламиду, не может быть обусловлен реакцией совместной полимеризации, так как после окончания индукционного периода реакция полимеризации протекает с относительно высокой скоростью (рис. 5). Понижение выхода полимера по мере увеличения мольной доли акрилонитрила в исходной смеси полностью исключает анионный механизм реакции. В случае анионной полимеризации можно было бы ожидать увеличения скорости реакции при добавлении акрилонитрила [3].

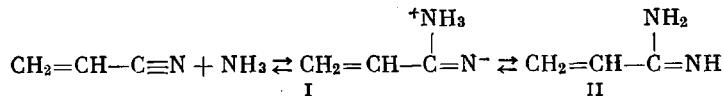
Известно, что при взаимодействии акрилонитрила с аммиаком в области обычных или повышенных температур образуются первичные, вторичные и третичные β -аминопропионитрилы [12, 13], причем в системе существует равновесие



Присоединение β -аминопропионитрила к акрилонитрилу идет в 20 раз быстрее, чем реакция образования β -аминопропионитрила [14].

В данной работе было установлено, что как при 0, так и при -56° в растворе акрилонитрила в жидким аммиаке (2 моль/л) в отсутствие воздуха и влаги наблюдается образование вторичного β -аминопропионитрила наряду с полимером акрилонитрила (мол. вес ~ 700). Облучение γ -лучами раствора акрилонитрила в жидким аммиаке при 0 или -56° практически не оказывается на выходе этих продуктов. Добавление их смеси к акриламиду в жидким аммиаке не вызывает индукционного периода и понижения выхода полимера при 0 и -56° . Более того, добавление первичного β -аминопропионитрила также не оказывается на выходе полимера акриламида в жидким аммиаке. Эти данные указывают, что ингибиравание полимеризации акриламида при добавлении акрилонитрила не связано с наличием в системе аминов — конечных продуктов взаимодействия акрилонитрила с аммиаком. С этим выводом согласуются данные по полимеризации акриламида в метиламине при 0 — -91° . Как нами было установлено, при полимеризации акриламида в этих условиях индукционного периода не наблюдается.

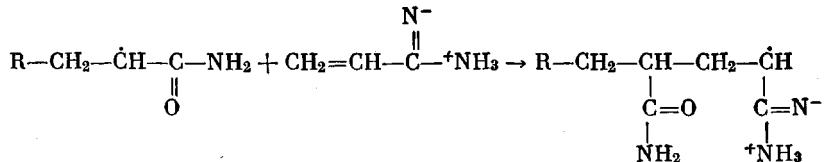
Можно предположить, что индукционный период при совместной полимеризации акриламида с акрилонитрилом в жидким аммиаке связан с ингибирующим действием комплекса I, возникающего при взаимодействии акрилонитрила с аммиаком, или продукта его превращения — амидина II



Образование комплекса I обусловлено основными свойствами аммиака и электроноакцепторными свойствами акрилонитрила. Устойчивость этого комплекса должна повышаться с понижением температуры. Образование

комплекса I подтверждено нами с помощью УФ-спектров. Образование амидинов в жидким амиаке в случае насыщенных нитрилов описано в [15].

Продукты I и II должны обладать более высокой реакционной способностью по сравнению с акриламидом и при их взаимодействии с акриламидным радикалом в системе должен возникать неактивный радикал, ингибирующий полимеризацию



Можно полагать, что скорость образования радикалов под влиянием излучения и скорость их взаимодействия с комплексом I (или с продуктом II) при 0° выше скорости образования последних. Поэтому при 0° удается наблюдать полимеризацию после индукционного периода, в течение которого расходуются ингибирующие продукты в результате реакции с радикалами, возникающими в системе. При понижении температуры до -56° скорость взаимодействия образующихся при действии излучения радикалов с продуктами I и II понижается и становится соизмеримой со скоростью их образования, вследствие чего реакция полимеризации при этой температуре не идет в течение длительного времени.

Высказанные представления о причинах ингибирования акрилонитрилом полимеризации акриламида в жидким аммиаке согласуются с радикальным механизмом этой реакции. По-видимому, отсутствие анионной радиационной полимеризации в жидким аммиаке связано с образованием ионов NH_4^+ в результате радиолиза аммиака. Образование этих ионов при радиолизе аммиака подтверждают масс-спектрометрические данные [16].

Выводы

1. Показано, что акриламид с аммиаком в зависимости от температуры и соотношения образует стекла или двухфазные системы кристаллический акриламид — насыщенный раствор акриламида в аммиаке.
 2. Найдено, что характеристическая вязкость растворов полимеров, получаемых при радиационной полимеризации акриламида в присутствии аммиака, увеличивается с понижением температуры, хотя скорость полимеризации при этом уменьшается.
 3. Установлено отсутствие влияния растворителей различной природы на полимеризацию акриламида в жидким аммиаке при низкой температуре. Дифенилпикрилгидразил ингибирует реакцию.
 4. Показано, что добавление акрилонитрила к раствору акриламида в жидким аммиаке вызывает индукционный период, продолжительность которого определяется количеством добавленного акрилонитрила. Длительность индукционного периода возрастает при понижении температуры полимеризации. Сополимеры обогащены акриламидным компонентом при любом соотношении мономеров.
 5. Возникновение индукционного периода при совместной полимеризации акриламида с акрилонитрилом в жидким аммиаке объяснено ингибированием радикального процесса полимеризации акриламида комплексом или продуктом его превращения — амидином, возникающим при взаимодействии акрилонитрила с аммиаком.

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

Поступила в редакцию
10 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Dainton, J. Skwarski, D. Smithies, E. Wezranowski, Trans. Faraday Soc., **60**, 1068, 1964.
2. А. А. Арест-Якубович, Сб. Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 3.
3. А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Толстоухова, Высокомолек. соед., **A9**, 870, 1967.
4. А. И. Шатенштейн, Е. Н. Звягинцева, З. Н. Овчинникова, Сб. Карбоновые высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 189.
5. В. Н. Красулина, А. В. Новоселова, Г. А. Орлова, Высокомолек. соед., **A12**, 1029, 1970.
6. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **B12**, 767, 1970.
7. Н. Н. Розовская, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **7**, 1388, 1965.
8. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальный, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, **124**, 632, 1959.
9. Л. П. Межирова, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **3**, 99, 1961.
10. Л. П. Межирова, З. С. Смагасевич, А. П. Шейнкер, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., **5**, 473, 1963.
11. H. Reichert. Faserforch. und Textiltechn., **5**, 204, 1954.
12. А. П. Терентьев, К. И. Чурсина, А. Н. Кост. Ж. общ. химии, **20**, 1073, 1950.
13. S. R. Bus, J. H. Ford, E. C. Wise, J. Amer. Chem. Soc., **67**, 92, 1945.
14. F. C. Whitmore, H. S. Mosher, R. R. Adams, R. B. Taylor, E. S. Chapin, Ch. W. Weisel, W. Yanko, J. Amer. Chem. Soc., **66**, 725, 1944.
15. E. F. Cornell, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 3311, 1928.
16. L. M. Dorfman, P. C. Noble, J. Phys. Chem., **63**, 980, 1959; G. A. W. Derwish, A. Galli, A. Giardini-Giudoni, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., **39**, 1599, 1963.

RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN THE PRESENCE OF AMMONIA AT LOW TEMPERATURES

A. P. Sheinker, A. M. Shkittov, T. E. Kugel,
A. D. Abkin*

Summary

A study has been made of the polymerization of acrylamide in the presence of ammonia at $-91\text{--}0^\circ$ in solution and in two-phase systems: crystalline acrylamide-saturated solution of acrylamide in ammonia. The intrinsic viscosity of polymer solutions increases with decreasing polymerization temperature, though the polymerization rate decreases. The reaction is inhibited by diphenylpicrylhydrazyl acetonitrile, ethyl chloride, triethylamine having no effect on the reaction rate. When acrylonitrile is added to acrylamide in liquid ammonia, an induction period sets in, whose length increases with decreasing temperature. The induction period is explained by the inhibition of the radical process of acrylamide polymerization by the complex or its transformation product amidine, formed during the interaction of acrylonitrile with ammonia.