

относительно связей  $C_{\text{арил}}-\text{O}-C_{\text{арил}}$  и  $m$ -фенилен. Резкое возрастание  $\tg \delta$  в области  $230^\circ$ , очевидно, обусловлено увеличением сквозной проводимости образцов, так как расстекловывание полимеров начинается на  $80-100^\circ$  выше. Диэлектрическая проницаемость незначительно возрастает с увеличением температуры для всех исследуемых образцов.

Вороежский сельскохозяйственный  
институт им. К. Д. Глики  
Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Котов, Т. А. Гордина, В. С. Воищев, О. В. Колнинов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., A19, 614, 1977.
2. В. С. Воищев, Т. А. Бурцева, О. В. Воищева, П. М. Валецкий, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., B18, 912, 1976.
3. В. С. Воищев, О. В. Колнинов, Б. В. Котов, В. И. Берендеев, Н. Н. Вознесенская, А. Н. Праведников, Б. И. Сажин, Высокомолек. соед., B19, 203, 1977.
4. И. Батиров, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Высокомолек. соед., A20, № 5, 1978.
5. В. С. Воищев, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, В. С. Якубович, И. Ф. Гайнулин, Пласт. массы, 1973, № 9, 44.
6. Электрические свойства полимеров, под ред. Б. И. Сажина, «Химия», 1977.
7. В. С. Воищев, О. В. Колнинов, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., B16, 295, 1974.
8. М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адрова, Ф. С. Флоринский, Высокомолек. соед., A16, 2093, 1974.

УДК 541.64:547.398.1

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ВОДОЙ

*Османов Т. О., Громов В. Ф., Хомиковский П. М.,  
Абкин А. Д.*

Ранее нами исследована гомогенная радикальная полимеризация акриламида в растворах в воде, формамиде и ДМСО и установлено, что константа скорости реакции роста цепи  $k_p$  уменьшается более чем на порядок при переходе от воды к ДМСО [1]. Наблюдаемое изменение величины  $k_p$  на основании данных о раздельной полимеризации акриламида, а также о его совместной полимеризации со стиролом в различных растворителях [1] можно приписать изменению реакционной способности растворящих полимерных радикалов в применяемых в работе растворителях. Для более глубокого понимания этого вопроса в настоящей работе изучена полимеризация акриламида в смесях ДМСО и воды в широком диапазоне составов растворителя.

Методика очистки мономера и растворителей, а также приготовления реакционных смесей и проведения опытов приведена в [2]. Для расчета скорости полимеризации использовали следующие значения контракции реакционной смеси при полимеризации

$T, ^\circ\text{C}$	9,5	20	30	40	50
Контракция, $\text{cm}^3/\text{г}$	0,190	0,197	0,205	0,212	0,220

Скорость инициирования определяли, проводя реакцию в присутствии определенных количеств эффективного ингибитора — свободного радикала — 2,2,6,6-тетраметил-4-оксопиперидин-N-оксида.

Время жизни полимерных радикалов рассчитывали из данных о скоростях полимеризации при перемежающемся освещении по методу [3].

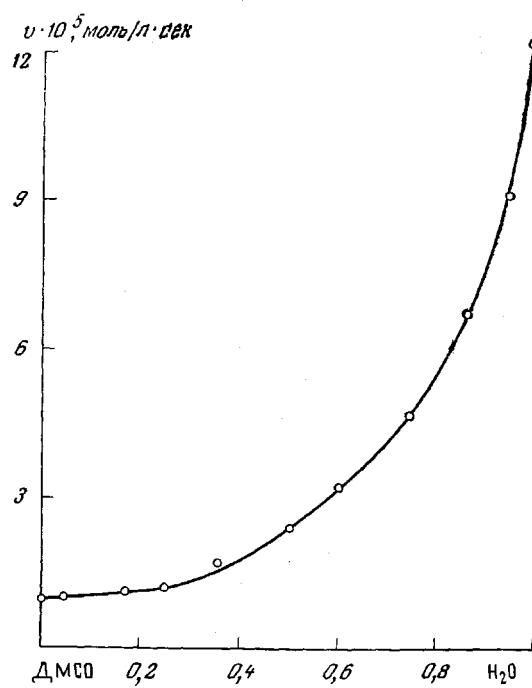


Рис. 1. Зависимость общей скорости полимеризации акриламида от содержания воды (мол. доли) в растворителе; 30°, [Мономер] = 0,38; [ДАК] = 1 · 10<sup>-3</sup> моль/л

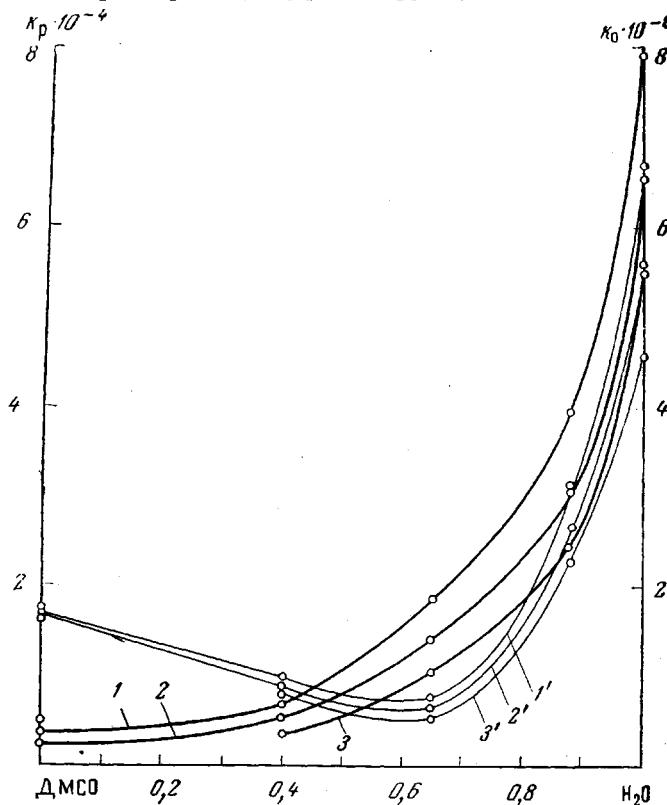


Рис. 2. Зависимость величин  $k_p$  (1–3) и  $k_o$  (1'–3') от содержания воды (мол. доли) в растворителе. Температура реакции 30 (1, 1'), 20 (2, 2') и 9,5° (3, 3')

Таблица 1

Определение величины  $k_p/k_o^{1/2}$  при полимеризации акриламида \*

ДМСО : : H <sub>2</sub> O	T, °C	[ДАК] · 10 <sup>4</sup> , моль/л	$v_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	[X] <sub>0</sub> · 10 <sup>5</sup> , моль/л	t, мин.	$v_i \cdot 10^{10}$ , моль/л·сек	$k_p/k_o^{1/2}$
1:0	20	10	0,71	2,75	48,8	93,0	0,194
	20		0,72	5,00	108,6	81,9	0,196
	30		1,03	2,75	51,0	90,0	0,285
	30		1,04	5,00	89,0	93,0	0,283
	40		1,65	2,75	34,7	132,0	0,380
	40		1,61	5,00	71,0	117,5	0,390
68:32	9,5	10	1,27	2,58	75,0	57,5	0,441
	9,5		1,29	4,44	119,0	62,2	0,443
	20		1,77	2,50	63,8	67,3	0,568
	20		1,81	4,44	107,1	69,0	0,572
	30		2,08	3,57	88,5	67,1	0,715
	30		2,23	4,44	102,2	72,3	0,710
35:65	9,5	10	2,80	0,99	59,6	27,8	1,40
	9,5		2,30	1,37	110,0	21,0	1,51
	20		3,28	0,99	68,4	24,4	1,75
	20		3,34	1,37	88,0	26,0	1,77
	30		3,68	0,99	81,8	20,2	2,15
	30		5,10	1,37	57,2	39,8	2,14
12:88	9,5	10	4,42	0,89	26,3	56,4	1,55
	9,5		4,61	1,45	48,1	50,2	1,71
	20		5,85	1,85	49,2	62,7	1,94
	20		5,85	2,51	65,0	64,3	1,92
	30		7,20	1,37	32,2	70,3	2,26
	30		6,40	3,26	83,4	64,8	2,22
0:1	9,5	0,5	3,32	0,11	16,5	11,3	2,61
	9,5		2,82	0,19	39,9	8,1	2,60
	20		2,62	0,11	31,2	6,0	2,82
	20		2,66	0,19	54,0	6,0	2,87
	30		8,30	0,53	18,0	49,0	3,11
	30		4,4	7,65	0,90	34,9	42,0

\* Концентрация мономера 0,38 моль/л.

Приимечание.  $v_0$  — начальная скорость,  $[X]_0$  — концентрация ингибитора;  $t$  — продолжительность индукционного периода;  $v_i$  — скорость инициирования.

Таблица 2

Определение величины  $k_p/k_o$  при полимеризации акриламида \*

ДМСО : : H <sub>2</sub> O	T, °C	$v_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	** $\tau_{cp}$ , сек.	$k_p/k_o \cdot 10^4$	ДМСО : : H <sub>2</sub> O	T, °C	$v_0 \cdot 10^5$ , моль/л·сек	** $\tau_{cp}$ , сек.	$k_p/k_o \cdot 10^4$
1:0	20	0,80	0,72	0,15	12:88	9,5	4,50	0,98	1,08
	30	1,00	0,83	0,22		20	5,70	0,78	1,18
	40	1,40	0,78	0,29		30	7,10	0,68	1,26
62:38	9,5	1,26	1,48	0,49	0:1 ***	9,5	2,24	2,05	1,21
	20	1,58	1,45	0,60		20	2,50	1,82	1,21
	30	1,92	1,42	0,72		30	2,76	1,66	1,21
35:65	9,5	2,80	2,66	1,96					
	20	3,27	2,54	2,19					
	30	3,70	2,52	2,45					

\* [Мономер] = 0,38; [ДАК] = 1 · 10<sup>-3</sup> моль/л. Опыты проводили при 6—7 различных интервалах освещения и затемнения, продолжительность которых изменялась в пределах 0,23—120 сек.\*\*  $\tau_{cp}$  — среднее время жизни радикалов.\*\*\* [ДАК] = 0,5 · 10<sup>-4</sup> моль/л.

Полимеризацию акриламида в смесях ДМСО с водой проводили под действием УФ-излучения ( $\lambda=365$  нм) в присутствии фотосенсибилизатора ДАК в интервале температур 9,5–30°. Полимеризацию в ДМСО проводили в интервале температур 20–40°, поскольку температура плавления этого растворителя 18,5°. Реакция во всех случаях протекала в гомогенной системе с постоянной начальной скоростью, пропорциональной концентрации мономера в первой степени и квадратному корню из интенсивности УФ-излучения.

На рис. 1 приведена зависимость общей скорости полимеризации акриламида от состава растворителя. Видно, что добавление уже небольших количеств ДМСО к воде приводит к резкому падению общей скорости процесса. Для выяснения причин наблюдаемого эффекта нами были определены величины констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при полимеризации акриламида в смесях ДМСО – вода различного состава, а также энергии активации этих реак-

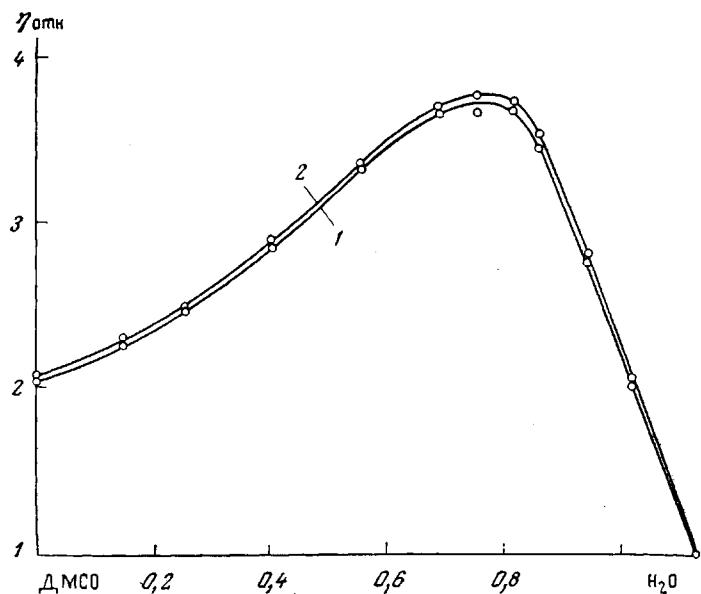


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости смеси вода – ДМСО (1) и смеси вода – ДМСО – акриламид (0,38 моль/л) (2) от содержания воды

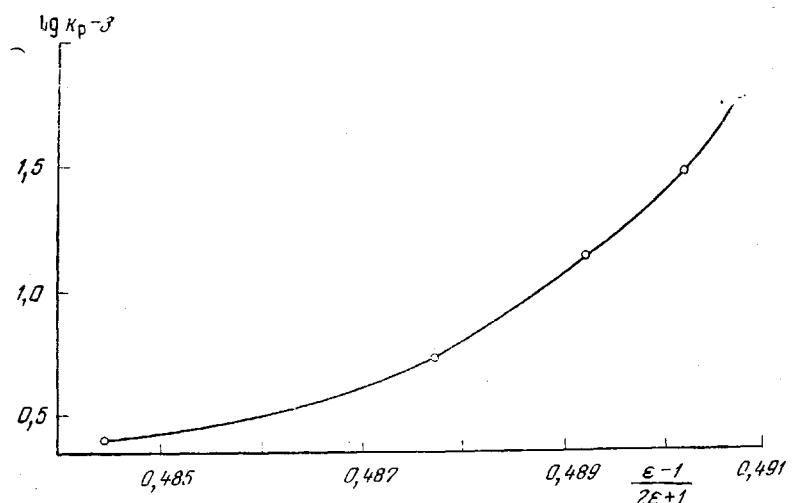


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_p$  от величины  $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$  при полимеризации акриламида в смесях ДМСО – вода

ций. С этой целью были определены величины  $k_p/k_o^{1/2}$  из общей скорости полимеризации и скорости реакции инициирования (табл. 1) и  $k_p/k_o$  — методом перемежающегося освещения (табл. 2). Вычисленные из величин  $k_p/k_o^{1/2}$  и  $k_p/k_o$  значения  $k_p$  и  $k_o$ , а также энергии активации  $E$  этих реакций и предэкспоненциальные множители  $A$  в уравнении Аррениуса приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Полимеризация акриламида в смесях ДМСО — вода

ДМСО : : H <sub>2</sub> O	T, °C	$k_p \cdot 10^{-3}$	$E_p$ ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$	$k_o \cdot 10^{-7}$	$E_o$ ккал/моль	$A_o \cdot 10^{-9}$
1 : 0	20	2,5±0,12	6,0±0,22	7,8	16,7±0,8	0±0,2	0,17
	30	3,7±0,2			16,9±0,8		
	40	5,0±0,4			17,3±0,9		
62 : 38	9,5	3,86±0,3	4,9±0,19	2,4	7,8±0,5	1,9±0,1	2,3
	20	5,38±0,3			8,8±0,5		
	30	7,03±0,4			9,8±0,6		
35 : 65	9,5	10,8±0,8	4,5±0,45	3,3	5,5±0,4	2,6±0,3	5,7
	20	14,1±0,9			6,5±0,4		
	30	18,9±0,9			7,7±0,5		
12 : 88	9,5	24,6±1,6	3,9±0,20	2,6	22,8±2,0	2,6±0,1	23
	20	31,5±1,8			26,8±2,0		
	30	39,8±2,0			31,5±1,9		
0 : 1	9,5	55,8±3,9	2,8±0,28	0,82	46,0±4,1	2,8±0,2	68
	20	66,6±4,2			55,1±3,9		
	30	79,1±4,0			65,8±4,3		

Из табл. 3 и рис. 2 следует, что уменьшение общей скорости полимеризации акриламида при добавлении ДМСО к воде целиком обусловлено падением величины  $k_p$ , так как  $k_o$  при этом также уменьшается. Изменение констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей свидетельствует об изменении реакционной способности распространящих полиакриламидных радикалов при переходе от воды к ДМСО. Тот факт, что величина  $k_o$  изменяется в меньшей степени, чем  $k_p$ , свидетельствует о диффузионном контроле реакции обрыва цепей. На это же указывает существование минимума на кривой зависимости  $k_o$  от состава смеси растворителей (рис. 2). Действительно, из рис. 3 следует, что минимальному значению  $k_o$  соответствует максимальная вязкость реакционной смеси.

Изменение величины  $k_p$  в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя показано на рис. 4. Отсутствие линейной зависимости между  $\lg k_p$  и величиной  $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$  указывает на наличие специфической сольватации в изученной нами системе, заключающейся, по-видимому, в образовании комплекса между молекулами растворителя и реагирующими частицами. На образование комплекса указывает также компенсационный эффект: одновременное уменьшение энтропии и энталпии активации при переходе от ДМСО к воде.

Резкое уменьшение величины  $k_p$  при добавлении к воде малых количеств ДМСО показывает, что при этом происходит образование комплекса между молекулами ДМСО и полимерными радикалами, приводящее к уменьшению реакционной способности этих радикалов.

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

Поступила в редакцию  
27 VII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., Б12, 767, 1970.
2. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Н. А. Розанова, Высокомолек. соед., Б10, 754, 1968.
3. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Изд-во АН КазССР, 1964.