

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 8

УДК 541.64 : 547.398

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ АКРИЛАМИДА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО ЛИТИЯ

Османов Т. О., Громов В. Ф., Хожиковский И. М.,
Абкин А. Д.

Исследована радикальная полимеризация акриламида в присутствии бромистого лития в растворителях различной природы. Установлено, что при полимеризации в воде добавление соли не влияет на общую скорость реакции. При проведении процесса в диметилсульфоксиде и в тетрагидрофуране кривые зависимости скорости полимеризации от концентрации соли характеризуются максимумом, величина и положение которого зависят от полярности растворителя. Добавление воды в диметилсульфоксиду уменьшает влияние соли на скорость полимеризации акриламида. Показано, что изменение общей скорости процесса в диметилсульфоксидае при добавлении бромистого лития обусловлено изменением величины k_p , поскольку величина k_o в присутствии различных количеств соли практически не изменяется. Полученные результаты объяснены комплексообразованием между солью и полимерными радикалами и конформационными характеристиками макромолекул в растворе в присутствии бромистого лития.

Известно, что радикальная полимеризация некоторых виниловых мономеров (в частности, акрилонитрила, метилметакрилата) в присутствии неорганических солей, способных образовывать комплексы с мономером или радикалом, протекает с более высокими скоростями и иногда приводит к образованию полимеров, характеризующихся упорядоченным строением цепей [1–3]. Влияние природы растворителя при полимеризации в присутствии комплексообразователей не изучалось. Вместе с тем растворитель существенно влияет на радикальную полимеризацию полярных виниловых мономеров. Константа комплексообразования в системе, содержащей неорганические соли, и вследствие этого скорость полимеризации могут зависеть от природы растворителя. Поэтому исследование соответствующих процессов полимеризации представляет существенный интерес. В настоящей работе нами была изучена полимеризация акриламида в присутствии бромистого лития в различных растворителях. Ранее было установлено, что общие скорости полимеризации акриламида, а также скорости элементарных реакций роста и обрыва цепей в значительной степени изменяются при переходе от полимеризации в водном растворе к полимеризации в растворителях иной природы (формамид, ДМСО, смеси воды с ДМСО, диоксаном, ТГФ) [4, 5]. Данные по полимеризации акриламида в системах, содержащих неорганические соли, в литературе практически отсутствуют. В работе [1] показано, что хлористый литий оказывает ускоряющее влияние на полимеризацию акрилонитрила, что обусловлено по мнению авторов влиянием комплексообразования на реакцию роста цепей.

В работе использовали безводный препарат бромистого лития квалификации ч., содержащий около 0,005–0,01% ионов железа и меди. Соль перекристаллизовывали из водного раствора, сушили в вакууме при 200–300° и хранили в эксикаторе над хлористым кальцием. Перед использованием соль снова прогревали в вакууме при 200–300°. Методика очистки мономера и растворителей приведена в [6].

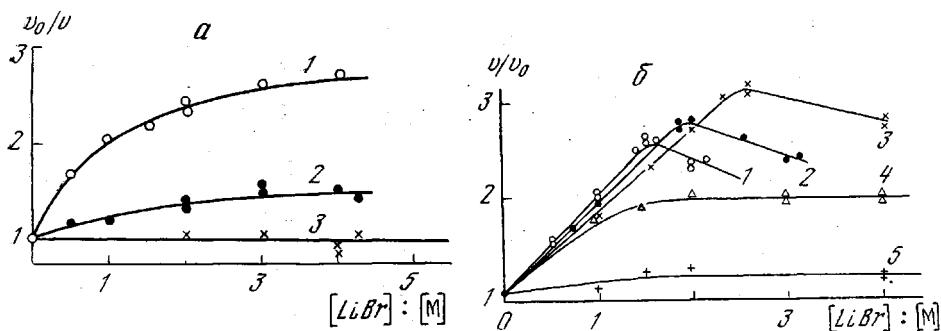


Рис. 1. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида (v_0 — скорость полимеризации в отсутствие соли, v — скорость полимеризации в присутствии соли) от концентрации бромистого лития:

a — в воде, 20° , $[M]=0,5$ моль/л; $[\text{ДАК}]$, моль/л: 1 — $0,5 \cdot 10^{-4}$, 2, 3 — $0,8 \cdot 10^{-3}$; I , отн. ед: 1, 2 — 1; 3 — 2,5 и 4,0; *b* — в ДМСО (1) и в смесях ДМСО — H_2O (2—5), 30° ; $[M]=0,5$ моль/л; $[\text{ДАК}]$, моль/л: 1—3 — $3 \cdot 10^{-3}$, 4, 5 — $0,5 \cdot 10^{-3}$; I — 2,5—3 отн. ед. Содержание воды в смеси растворителей, мол.%: 1 — 0; 2 — 8,4; 3 — 20; 4 — 65; 5 — 85

Полимеризацию акриламида проводили под действием УФ-света ($\lambda=365$ нм) в присутствии фотосенсибилизатора — ДАК. Кинетику процесса исследовали дилатометрически. Дилатометры заполняли в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги (при полимеризации в неводных растворителях).

Запись спектров ЯМР проводили на спектрометре высокого разрешения НХ-90 («Bruker»), а ИК-спектров — на приборе Perkin — Elmer-621. Заполнение кювет для ИК-спектроскопии и ампул для ЯМР-спектроскопии в случае неводных растворов проводили в условиях, исключающих попадание в систему воздуха и влаги.

Полимеризацию акриламида в водном растворе в присутствии LiBr исследовали при различных скоростях инициирования и при постоянной концентрации акриламида (0,5 моль/л). Полученные результаты (рис. 1, *a*) показывают, что при относительно малой скорости инициирования ($[\text{ДАК}]=0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, интенсивность падающего света $I=1$ отн. ед) добавление соли приводит к заметному уменьшению скорости реакции (кривая 1). При большей скорости инициирования ($[\text{ДАК}]=0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л — концентрация, близкая к предельной концентрации ДАК в воде при 20° , $I=1$ отн. ед) влияние соли на общую скорость полимеризации выражено в меньшей степени (кривая 2). При дальнейшем повышении скорости инициирования ($[\text{ДАК}]=0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I=2,5$ и 4,0 отн. ед) скорость полимеризации не изменяется при добавлении соли (кривая 3). Установлено, что во всех случаях общая скорость реакции линейно изменяется с концентрацией мономера независимо от концентрации соли. Однако зависимость скорости процесса от концентрации фотосенсибилизатора при малой интенсивности падающего света (кривая 1, рис. 1, *a*) различна для различных концентраций соли: в отсутствие соли порядок реакции по инициатору равен 0,5, тогда как при соотношении $[\text{LiBr}] : [M]=1,5$ и 4,0 эта величина составляет соответственно 0,70 и 0,78.

При полимеризации акриламида в ДМСО общая скорость реакции при 30° возрастает при добавлении бромистого лития и достигает максимума при соотношении $[\text{LiBr}] : [M]=1,5$ (рис. 1, *b*, кривая 1). Полимеризацию в этом случае проводили в условиях, обеспечивающих значительно большую по сравнению с полимеризацией в воде скорость инициирования ($[\text{ДАК}]=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $I=2-3$ отн. ед), при концентрации мономера $[M]=0,5$ моль/л. Порядок реакции по инициатору в ДМСО как при $[\text{LiBr}] : [M]=1,5$, так и в отсутствие соли составляет 0,5. Порядок реакции по мономеру n при постоянном соотношении [соль] : [M] в зависимости от величины этого соотношения возрастает от 1,0 (в отсутствие соли) до 1,96 (при $[\text{LiBr}] : [M]=1,5$); при повышении отношения соль : [M] до двух порядок реакции по мономеру составляет 1,85 (рис. 2).

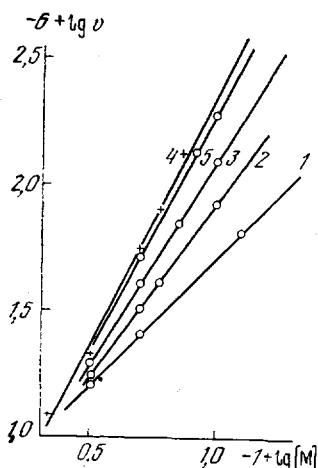


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития от концентрации мономера (при постоянном соотношении [соль] : [мономер]), 30°

Соотношение [соль] : [M]: 1 — 0; 2 — 0,5; 3 — 1,0; 4 — 1,5; 5 — 2,0; n = 1,0; 1,32; 1,62; 1,96 и 1,85 соответственно

Рис. 3. Зависимость относительной скорости полимеризации акриламида в ДМСО (1) и ТГФ (2) от концентрации бромистого лития, 30°, [M] = 0,5 моль/л

Рис. 4. Влияние ацетамида на относительную скорость полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития, 30°, [M] = 0,5 моль/л, [LiBr] = 0,75 моль/л

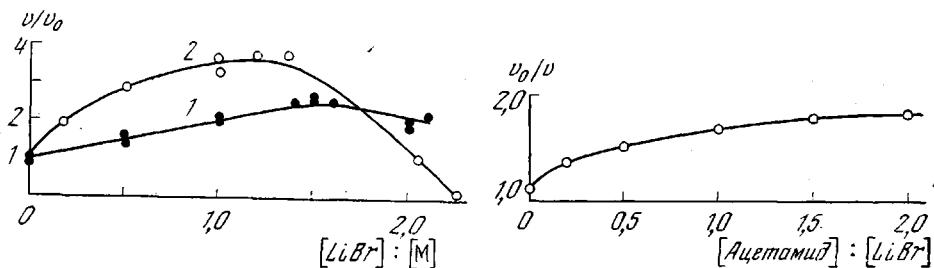


Рис. 3

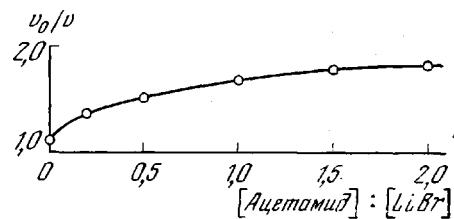


Рис. 4

Добавление воды к ДМСО приводит к постепенному уменьшению влияния соли на скорость полимеризации акриламида. При малых добавках воды (8,4 и 20,0 мол.%) на кривых зависимости общей скорости полимеризации от концентрации соли наблюдается четкий максимум, положение которого сдвигается в область больших концентраций соли по сравнению с полимеризацией в чистом ДМСО (рис. 1, б, кривые 2, 3). При этом максимальный эффект в присутствии воды превышает эффект соли в чистом ДМСО. При большом содержании воды в смеси (65 и 85 мол.%) максимальный эффект выражен в меньшей степени, чем в чистом ДМСО (рис. 1, б, кривые 4, 5).

В ТГФ бромистый литий оказывает на полимеризацию акриламида еще большее влияние, чем в ДМСО. В среде ТГФ реакция протекает с выделением полимера из раствора, поэтому скорость полимеризации оценивали на самых ранних стадиях процесса. Из приведенных на рис. 3 данных видно, что как и в ДМСО, при полимеризации в ТГФ скорость реакции достигает максимума при определенной концентрации соли, причем этот максимум наблюдается при меньшем соотношении между солью и мономером, чем при полимеризации в ДМСО.

Добавление к системе, содержащей акриламид и соль, ацетамида приводит к уменьшению скорости полимеризации в ДМСО, причем этот эффект возрастает при увеличении концентрации ацетамида (рис. 4). В отсутствие соли добавление ацетамида не влияет на скорость полимеризации акриламида. При полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии ацетамида добавление соли сопровождается повышением скорости реакции, однако влияние соли в этом случае выражено в меньшей степени, чем в отсутствие ацетамида.

Полимеризация в воде. Зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора в присутствии соли в степени 0,70 и 0,78 указывает, по-видимому, на то, что обрыв кинетических цепей частично осуществляется при взаимодействии радикалов с ингибирующими примесями. Наличие ингибирующих примесей обусловливает также и наблюдаемые в этом случае индукционные периоды. Такими примесями могут быть следы ионов меди и железа, присутст-

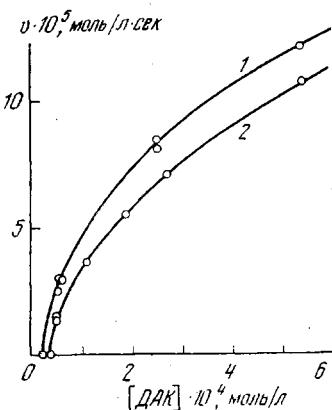


Рис. 5

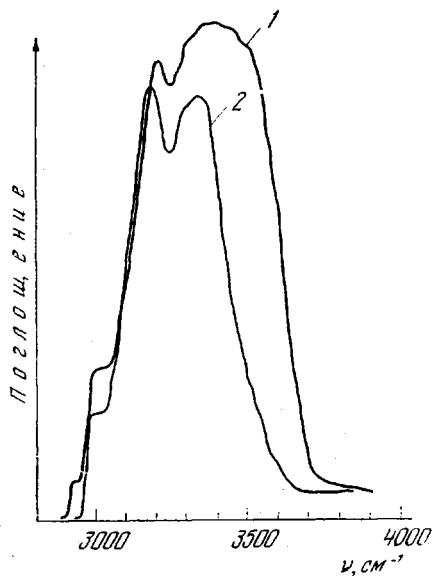


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость скорости полимеризации акриламида в воде в присутствии бромистого лития от концентрации инициатора; 20° [M]=0,5 моль/л; I=1 отн.ед., концентрация соли, моль/л: 1 – 0,75, 2 – 2,0

Рис. 6. ИК-спектры раствора акриламида в ДМСО (1) и раствора акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития (2), [M]=0,5 моль/л; [LiBr]=0,75 моль/л

вующие в бромистом литии и не удаляющиеся при его перекристаллизации. На рис. 5 приведена зависимость скорости полимеризации акриламида от концентрации инициатора при соотношении соль : мономер 1,5 и 4,0. Экстраполяция этих кривых показывает, что при некоторой концентрации ДАК скорость полимеризации равна нулю. Этот факт был подтвержден экспериментально. Следовательно, часть инициатора расходуется не эффективно. Если построить зависимость скорости полимеризации от концентрации инициатора без учета инициатора, идущего на взаимодействие с примесью, то порядок реакции по инициатору составляет 0,54 и 0,58 при соотношении [соль] : [M] 1,5 и 4,0 соответственно, т. е. близок к 0,5. При повышении скорости инициирования эффект ингибирования проявляется в меньшей степени, и при высокой скорости инициирования соль практически не оказывает влияния на скорость полимеризации акриламида в водном растворе (рис. 1, а, кривая 3).

Полимеризация в других растворителях. Иная картина наблюдается в менее полярных растворителях. Добавление соли к раствору акриламида в ДМСО или в ТГФ приводит к заметному увеличению скорости полимеризации. Полученные результаты могут быть объяснены образованием комплекса между бромистым литием и мономером или радикалом. На образование комплекса между акриламидом и бромистым литием в ДМСО указывают данные ИК- (рис. 6) и ПМР-спектроскопии (рис. 7). Полоса поглощения, характеризующая NH-группу мономера (в области 3400 см⁻¹), сдвигается в присутствии бромистого лития в область меньших частот на ~20 см⁻¹. В спектре ЯМР также наблюдается небольшой сдвиг сигнала, характеризующего протон NH₂-группы, при 7,5 м.д. в область бо-

Таблица 1

Положение сигналов в спектре ПМР, характеризующих протоны амидной группы *

Амид	Растворитель	[LiBr], моль/л	H_1 , м. д.	H_2 , м. д.	$\Delta\delta_1$, м. д.	$\Delta\delta_2$, м. д.
Ацетамид *	ДМСО	0,75	7,605 7,28	6,815 6,695	0,325	0,120
»	»	0,75	7,85 7,55	7,14 7,10	0,300	0,04
Акриламид *	»	0,75	7,78 7,55	7,12 7,10	0,23	0,02
»	»	0,75	7,65 7,35	6,75 6,71	0,30	0,04
Акриламид **	ТГФ	0,75	— —	— —	0,30	—
»	»	—	—	—	—	—

* Концентрация амида 0,5; ** 0,3 моль/л.

лее слабых полей (табл. 1). Эти данные указывают на образование комплекса между NH_2 -группой молекулы акриламида и солью. Об этом же свидетельствуют кинетические данные о влиянии ацетамида на полимеризацию акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития. В то время как добавление ацетамида к акриламиду в отсутствие соли не изменяет скорость полимеризации, добавление ацетамида в присутствии бромистого лития приводит к уменьшению скорости процесса. Если бы в образовании комплекса между акриламидом и солью принимала участие $\text{C}=\text{C}$ -группировка, то добавление ацетамида не должно было изменять скорость 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 реакции образования комплекса, что и обусловливает уменьшение скорости полимеризации. Тот факт, что добавление уже небольших по сравнению с акриламидом количеств ацетамида вызывает существенное падение скорости указывает на большую вероятность образования комплекса между солью и насыщенным амидом по сравнению с акриламидом, содержащим связь $\text{C}=\text{C}$ (к такому же выводу приводят данные ПМР-спектроскопии (табл. 1): в аналогичных условиях сдвиг сигнала, характеризующего протоны группы NH_2 , происходит на 0,30 и 0,23 м.д. для ацетамида и акриламида соответственно при добавлении бромистого лития). Данные ПМР-спектроскопии указывают, вероятно, на увеличение двоесвязанности связи $\text{C}-\text{N}$ в акриламиде при добавлении бромистого лития. Можно думать, что наличие связи $\text{C}=\text{C}$, участвующей в сопряжении со связью $\text{C}=\text{O}$ амида, в некоторой степени уменьшает вероятность образования связи $\text{C}=\text{N}$ и таким образом уменьшает 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 с большой степенью достоверности можно считать, что определяющую роль в изменении скорости полимеризации в присутствии бромистого лития играют закомплексованные радикалы, обладающие более высокой активностью по сравнению с незакомплексованными радикалами, а не закомплексованный мономер. Это наиболее вероятно, так как из-за большого избытка соли в реакционной системе значительная часть полимерных радикалов может быть закомплексована.

С учетом этого можно принять следующую схему образования комплекса и полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития: соль + $R \rightleftharpoons C$ (здесь C — комплекс).

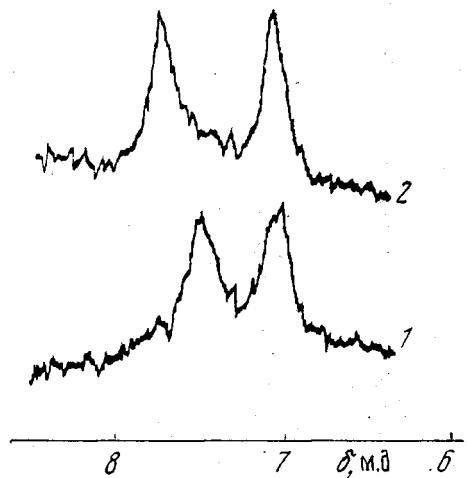


Рис. 7

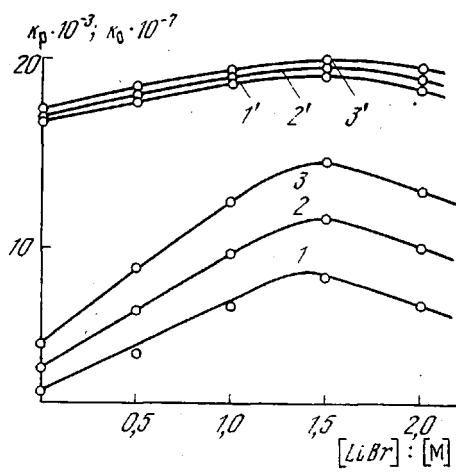


Рис. 8

Рис. 7. Спектр ПМР раствора акриламида в ДМСО в отсутствие (1) и в присутствии бромистого лития (2), $[M]=0,3$ моль/л $[LiBr]=0,75$ моль/л

Рис. 8. Зависимость констант скоростей реакций роста и обрыва цепей от соотношения между мономером и солью при полимеризации акриламида в ДМСО; $T, ^\circ C$: 1, 1' - 20, 2, 2' - 30, 3, 3' - 40

Так как $[соль] \gg [R_o]$, то $[C] = K[соль]([R_o] - [C])$ и $[C] = K[соль][R_o]/(1 + K[соль])$.

Полагая, что реакция роста цепи характеризуется константой k_p при участии незакомплексованных радикалов и k_p' в случае закомплексованных радикалов, можно получить следующее уравнение для общей скорости полимеризации акриламида в присутствии соли:

$$v = [M] \{k_p([R_o] - [C]) + k_p'[C]\} \quad (1)$$

Заменяя $[C]$, получим

$$v = [M][R_o] \left(\frac{k_p}{1 + K[соль]} + \frac{k_p'K[соль]}{1 + K[соль]} \right) \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что в том случае, когда величина $K[соль]$ мала по сравнению с 1, общая скорость полимеризации составляет

$$v = [M][R_o](k_p + k_p'K[соль]) \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что общая скорость полимеризации линейно изменяется с концентрацией мономера; порядок реакции по концентрации соли в зависимости от соотношения между k_p и $k_p'K[соль]$ изменяется от 0 до 1. Поэтому суммарный порядок реакции по мономеру и соли (т. е. при одновременном изменении концентраций соли и мономера) при увеличении концентрации соли должен изменяться от 1 до 2, что и наблюдается экспериментально (рис. 2). Поскольку общая скорость полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития пропорциональна концентрации мономера в первой степени и корню квадратному из концентрации инициатора, для определения констант скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при полимеризации в присутствии различных количеств соли был использован метод перемежающегося освещения. Из результатов, приведенных в табл. 2 и на рис. 8, видно, что изменение общей скорости полимеризации, наблюдаемое при добавлении бромистого лития к системе акриламид + ДМСО, обусловлено главным образом изменением константы скорости реакции роста це-

Таблица 2

Константы скоростей реакций, роста и обрыва цепей при полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии бромистого лития; концентрация акриламида 0,5 моль/л

[LiBr], моль/л	T, °C	$k_p \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	E_p , ккал/моль	$A_p \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	$k_o \cdot 10^{-7}$, л/моль·сек	E_o , ккал/моль	$A_o \cdot 10^{-8}$, л/моль·сек
0	20	$2,5 \pm 0,1$			$16,7 \pm 0,8$		
	30	$3,7 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	7,8	$16,9 \pm 0,8$	$0,3 \pm 0,1$	2,8
	40	$5,0 \pm 0,4$			$17,3 \pm 0,9$		
0,25	20	4,6			17,7		
	30	6,8	$5,4 \pm 0,4$	5,3	18,1	$0,3 \pm 0,1$	3,0
	40	9,0			18,4		
0,5	20	7,0			18,7		
	30	9,7	$4,7 \pm 0,3$	2,5	19,0	$0,3 \pm 0,1$	3,1
	40	12,5			19,3		
0,75	20	8,5			19,0		
	30	11,6	$4,3 \pm 0,3$	1,5	19,4	$0,4 \pm 0,2$	3,8
	40	14,5			19,8		
1,0	20	7,0			18,2		
	30	10,0	$4,8 \pm 0,4$	2,8	18,8	$0,6 \pm 0,2$	5,1
	40	12,9			19,4		

цепей; величина k_o меняется лишь незначительно. Как видно из табл. 2, добавление соли в реакционную систему приводит к уменьшению энергии активации реакции роста цепей, что может быть обусловлено изменением константы комплексообразования с температурой. Действительно, повышение температуры должно сопровождаться уменьшением величины K , а следовательно, и концентрации закомплексованных радикалов, что и приводит к менее резкой температурной зависимости. Независимость величины k_o от концентрации соли (а следовательно и от концентрации комплекса) свидетельствует о диффузионном контроле реакции обрыва полимерных цепей.

Константа комплексообразования уменьшается с повышением полярности растворителя. Это позволяет объяснить наблюдаемое влияние природы растворителя на полимеризацию акриламида в присутствии бромистого лития. Наибольшее влияние соль оказывает при полимеризации в ТГФ, в то время как в водном растворе влияние соли отсутствует. Добавление воды к ДМСО также приводит к уменьшению влияния соли, что связано с понижением склонности к комплексообразованию между реагирующими частицами и солью в таком бинарном растворителе. Из данных рис. 1, б видно, что для достижения максимальной скорости реакции, соответствующей, по-видимому, максимальной концентрации закомплексованных радикалов, в бинарных растворах, содержащих малые количества воды, требуется большая концентрация соли в системе по сравнению с ситуацией, наблюдавшейся в чистом ДМСО.

Ранее нами было показано [5], что изменение конформации полимерных цепей в растворе сопровождается соответствующим изменением величин k_p и k_o . Различной конформацией макрочастиц в растворах объясняено влияние природы растворителя на величины k_p и k_o при полимеризации винилацетата [7], а также изменение общей скорости и молекулярных масс полимеров при полимеризации акриламида в воде, ДМСО и их смесях [8]. Уменьшение скорости полимеризации акриламида в присутствии соли после достижения максимального значения как в ДМСО, так и в ТГФ можно также объяснить изменением конформации макромолекул в растворе при добавлении большого количества соли, проявляющимся в уменьшении размера полимерного клубка. Такое уменьшение размера

полимерного клубка в растворе при добавлении больших количеств бромистого лития в соответствии с работой [5] должно сопровождаться уменьшением общей скорости полимеризации. Наличие максимума на кривых скорость полимеризации — концентрация соли, вероятно, обусловлено конкурирующим влиянием, с одной стороны, комплексообразования и, с другой — конформационных характеристик макромолекул в присутствии бромистого лития.

Таким образом, на основании кинетических и спектроскопических данных нами установлено, что влияние соли на процесс радикальной полимеризации акриламида проявляется в различной степени в зависимости от природы растворителя и обусловлено образованием комплекса между солью и реагирующими частицами. Повышенную активность закомплексованного радикала можно объяснить образованием следующей структуры:



особенностью которой является локализация неспаренного электрона у атома С. В незакомплексованном радикале возможно сопряжение неспаренного электрона с двойной связью С=О. В радикале (I) такое сопряжение отсутствует. Положительный заряд у атома азота оттягивает на себя π -электроны двойной связи С=N, препятствуя таким образом сопряжению неспаренного электрона с этой двойной связью. Ранее [4] было принято, что наличие такого типа радикала, образующегося при взаимодействии радикала с протоном в водном растворе, обуславливает высокую скорость полимеризации акриламида в воде.

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

Поступила в редакцию
14 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, Proc. Roy. Soc., A241, 364, 1957.
2. B. П. Зубов, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A13, 1305, 1971.
3. M. Imoto, T. Otsu, Y. Harada, Makromolek. Chem., 65, 180, 1963.
4. В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., B12, 767, 1970.
5. Т. О. Османов, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 240, 940, 1978.
6. В. Ф. Громов, А. В. Матвеева, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Е. И. Мирохина, Докл. АН СССР, 179, 374, 1967.
7. Р. В. Егоян, Н. М. Бейлерян, П. В. Арамян, С. А. Фарадян, В. А. Даниелян, Арм. химич. ж., 28, 89, 1975.
8. В. А. Мягченков, В. Ф. Куренков, И. А. Кукушкина, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 236, 157, 1977.

THE EFFECT OF SOLVENT NATURE
ON ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN PRESENCE
OF LITHIUM BROMIDE
Osmanov T.O., Gromov V.F., Khomikovsky P.M.,
Abkin A.D.

Summary

The radical polymerization of acrylamide is studied in presence of lithium bromide in solvents of different nature. It has been found that under polymerization in water the addition of salt does not influence the total rate of reaction. When carrying out the process in dimethyl sulfoxide and tetrahydrofuran, the curves of the polymerization rate vs. salt concentration relationship are characterized by a maximum, the value and disposition of which depend on solvent polarity. Addition of water to dimethyl sulfoxide decreases the effect of salt on acrylamide polymerization rate. It is shown that the process total rate variation in dimethyl sulfoxide by addition of lithium bromide is caused by variation of the value k_p , in so far as the value k_o does not practically vary in presence of different quantities of salt. The results obtained are explained by complexing between salt and polymeric radicals and by the conformational characteristics of macromolecules in solution in presence of lithium bromide.