

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1980

УДК 541.64:547.39

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В РАСТВОРАХ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЮИСА

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

Исследована радикальная полимеризация акриламида в диметилсульфокисиде в присутствии различных неорганических солей. Установлено, что добавление хлористого лития или хлористого кальция приводит к существенному изменению кинетических параметров процесса, в то же время хлористый цинк не влияет на полимеризацию акриламида. Увеличение общей скорости реакции в присутствии малых количеств солей обусловлено возрастанием величины константы скорости роста. При больших концентрациях соли вследствие резкого повышения вязкости реакционной системы заметное влияние на общую скорость полимеризации оказывает также величина константы скорости отрыва. Методом ЯМР установлено образование комплексов между акриламидом и хлористыми солями лития и кальция. Определены константы стабильности этих комплексов. Полученные результаты объяснены с учетом комплексообразования между солью и реагирующими частицами. Возможно, что на скорость полимеризации влияет также изменение конформации макромолекул в присутствии солей.

В предыдущей статье [1] мы сообщали о радикальной полимеризации акриламида (АА) в присутствии бромистого лития в растворителях различной природы. Было установлено, что природа растворителя существенно изменяет характер влияния соли на процесс полимеризации. Если при полимеризации в воде бромистый литий не влияет на скорость реакции, то в ДМСО и особенно в ТГФ добавление соли сопровождается изменением кинетических параметров процесса. Полученные результаты были объяснены комплексообразованием между солью и полимерными радикалами, вызывающим повышение скорости реакции; предполагается также, что эффект связан с изменением конформации макрочастиц в растворе бромистого лития. Было показано, что константа стабильности комплекса между мономером и солью сильно зависит от природы растворителя. Можно предположить, что природа кислоты Люиса также влияет на процесс комплексообразования. Поэтому в данной работе мы исследовали полимеризацию акриламида в растворах других кислот Люиса в ДМСО (растворы хлористых солей лития, кальция и цинка в ДМСО).

Методика полимеризации и очистки исходных препаратов приведена в работе [1]. Соли перекристаллизовывали из водного раствора, сушили в вакууме и перед использованием снова прогревали в вакууме при 200–300°.

Полимеризацию акриламида в растворах хлористых солей в ДМСО проводили при 30° под действием УФ-излучения (фотосенсибилизатор – ДАК). Во всех случаях реакция протекает без индукционного периода с постоянной начальной скоростью. Интервал концентраций соли был выбран в соответствии с ее растворимостью в ДМСО. По нашим данным растворимость бромистого лития в ДМСО при 30° составляет 0,86; хлористого кальция – 1,5 и хлористого лития – 2,5 моль/л. Растворимость

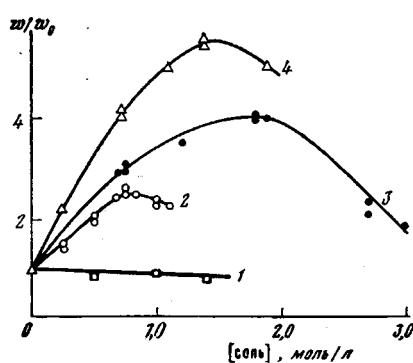


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость общей скорости полимеризации акриламида в растворе в ДМСО в присутствии различных солей от концентрации соли;  $[AA]=0,5$  моль/л;  $[ДАК]=3 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $30^\circ$

1 —  $ZnCl_2$ , 2 —  $LiBr$ , 3 —  $LiCl$ , 4 —  $CaCl_2$  ( $w_0$  — скорость полимеризации в отсутствие соли)

Рис. 2. Относительная вязкость растворов солей в ДМСО при различных концентрациях соли;  $30^\circ$

1 —  $ZnCl_2$ , 2 —  $LiBr$ , 3 —  $LiCl$ , 4 —  $CaCl_2$

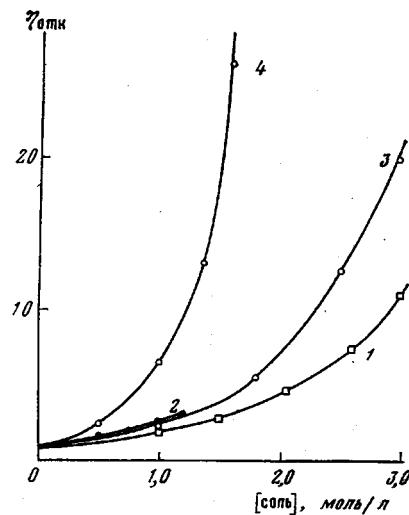


Рис. 2

этих солей в ДМСО заметно увеличивается в присутствии акриламида. Так, при концентрации акриламида в ДМСО 0,5 моль/л растворимость хлористого кальция и хлористого лития возрастает на  $\sim 40\%$ , а при концентрации акриламида 1,2 моль/л растворимость бромистого лития в ДМСО при  $30^\circ$  увеличивается вдвое.

Для всех изученных солей (за исключением хлористого цинка) характерен максимум на кривых зависимости общей скорости полимеризации от концентрации соли (рис. 1; данные для бромистого лития взяты из работы [1]). Однако положение максимума меняется в зависимости от природы соли. По своему влиянию на общую скорость полимеризации акриламида изученные соли располагаются в ряд:  $LiBr < LiCl < CaCl_2$ . Как видно на рис. 1, добавление хлористого цинка практически не влияет на скорость полимеризации, тогда как в присутствии малых добавок хлористого лития и особенно хлористого кальция общая скорость реакции резко увеличивается по сравнению со скоростью полимеризации в отсутствие соли.

Как и в случае полимеризации в растворе бромистого лития, порядок реакции по инициатору в растворах  $CaCl_2$  и  $LiCl$  составляет 0,5. Порядок же реакции по мономеру при постоянном соотношении [соли] : [мономер] меняется в зависимости от величины этого соотношения (таблица).

Добавление солей к ДМСО приводит к значительному повышению вязкости раствора (рис. 2), что существенно влияет на кинетические характеристики процесса. Растворение же акриламида в ДМСО изменяет вязкость раствора лишь незначительно. Вязкость раствора акриламида в ДМСО при концентрации 1,3 моль/л лишь на 8% превышает вязкость чистого растворителя. Наименьшее влияние на вязкость ДМСО оказывает хлористый цинк. Однако и в этом случае при концентрации соли в растворе 2,0 моль/л вязкость раствора меняется почти в 5 раз.

Известно, что в случае диффузионно-контролируемых процессов полимеризации величина  $k_0$  прямо пропорциональна текучести реакционной системы [2]. Принимая во внимание это соображение, а также бимолеку-

**Порядок реакции по мономеру  $n$  при различных соотношениях [соль] : [мономер]  
([АА]=0,5 моль/л; [ДАК]=3·10<sup>-3</sup> моль/л; 30°)**

Соль	[соль] : [мономер]	$n$	$n_1^*$	Относительная вязкость раствора соли в ДМСО
LiBr	0,5	1,3	1,3	1,4
	1,0	1,6	1,3	1,6
	1,5	1,9	1,7	2,0
LiCl	0,5	1,4	1,2	1,4
	1,5	2,2	1,9	2,0
CaCl <sub>2</sub>	1,5	2,8	2,2	4,0
	3,0	3,6	2,5	19

\*  $n_1$  вычисляли из величин скорости полимеризации, найденных по уравнению (1).

лярный обрыв растущих цепей (на что указывает половинный порядок реакции по инициатору), мы вычислили скорости реакции  $w_1$  при одинаковой вязкости, равной вязкости ДМСО,

$$w_1 = w / \eta_{\text{отн}}^{1/2} \quad (1)$$

( $\eta_{\text{отн}}$  — относительная вязкость раствора;  $w$  — экспериментально наблюдаемая скорость полимеризации) и определили зависимость скорости реакции  $w_1$  от концентрации мономера при постоянном соотношении [соль] : [мономер]. Из полученных таким образом результатов (таблица) следует, что порядок реакции по мономеру при полимеризации в присутствии хлористого кальция при некоторых соотношениях [соль] : [мономер] превышает 2,0, а при полимеризации в растворах хлористого и бромистого лития приближается к этой величине.

Добавки солей влияют также и на молекулярную массу полимеров, существенно превышающую молекулярную массу полиакриламида, синтезированного в ДМСО в отсутствие добавок (рис. 3).

Эти результаты свидетельствуют о специфическом взаимодействии между реагирующими частицами и молекулами соли в изученных системах.

Были измерены спектры ПМР систем мономер+соль в ДМСО, а также определены константы стабильности образующихся комплексов. Как указывалось в работе [1], добавление бромистого лития к раствору акриламида приводит к заметному сдвигу сигнала при  $\delta$  7,50 м.д., характеризующего протоны NH<sub>2</sub> групп мономера, в область менее сильных полей. Еще больший сдвиг наблюдается при добавлении к раствору акриламида хлористого лития и особенно хлористого кальция. Добавление хлористого цинка к раствору акриламида в ДМСО не сопровождается заметным сдвигом этого сигнала. Была определена зависимость сдвига сигнала при  $\delta$  7,50 м.д. ( $\Delta_{\text{набл}}$ ) от концентрации акриламида (донора) ( $c_{\text{До}}$ ) при постоянной концентрации соли (акцептора) в системе, из которой по уравнениям, аналогичным уравнениям Гильдебранда-Бенеши [3], графически определяли константу стабильности комплекса,  $K_c$  (рис. 4).

$$\frac{1}{\Delta_{\text{набл}}} = \frac{1}{K_c \Delta_k} \cdot \frac{1}{c_{\text{До}}} + \frac{1}{\Delta_k} \quad (2)$$

или

$$\frac{\Delta_{\text{набл}}}{c_{\text{До}}} = -K_c \Delta_{\text{набл}} + K_c \Delta_k \quad (3)$$

Здесь  $\Delta_k$  — изменение хим. сдвига комплекса, м.д.

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости в воде полимеров акриламида, синтезированных в присутствии различных солей, (1 — LiBr, 2 — LiCl, 3 — CaCl<sub>2</sub>), от концентрации соли в ДМСО. [AA] = 0,5 моль/л; [ДАК] = 3 · 10<sup>-3</sup> моль/л; 30°; выход полимера не более 10%

Рис. 4. Графическое решение уравнений (2) (а) и (3) (б):  
1 — LiBr+ДМСО, 2 — CaCl<sub>2</sub>+ДМСО; 3 — CaCl<sub>2</sub>+ТГФ

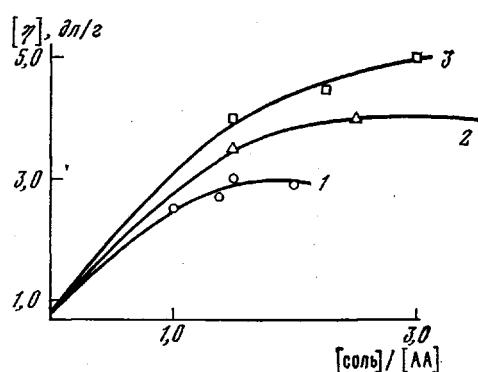


Рис. 3

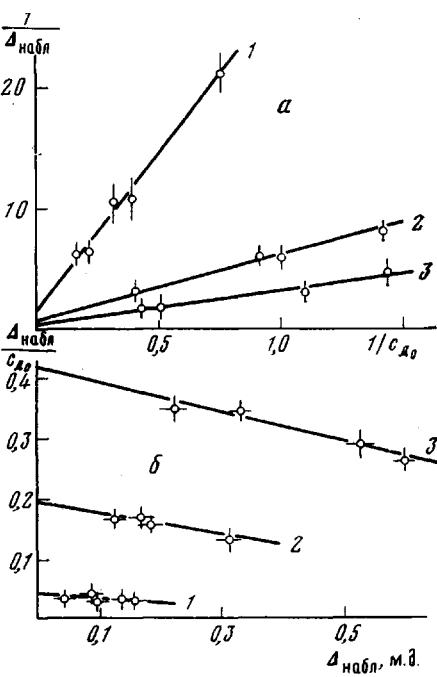


Рис. 4

Полученные при 27° значения величины  $K_c$  приведены ниже.

Растворитель	ДМСО	ДМСО	ТГФ	Вода
Соль	LiBr	CaCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	LiBr
$K_c$	0,066	0,14	0,23	0

Как и в случае бромистого лития, в системах, содержащих хлористый литий или хлористый кальций, основное влияние на процесс полимеризации оказывают, по-видимому, закомплексованные радикалы, обладающие, как это видно из кинетических данных, более высокой активностью по сравнению с незакомплексованными радикалами. Однако при больших концентрациях соли нельзя пренебрегать и участием в процессе полимеризации закомплексованного мономера. Это особенно относится к полимеризации в растворе хлористого кальция, способность к комплексообразованию с акриламидом у которого наибольшая из всех изученных солей.

Полагая, таким образом, что в реакции принимают участие связанные в комплекс с молекулами соли молекулы мономера и радикала, а также незакомплексованные радикалы и молекулы мономера, и принимая во внимание, что величина  $K_c$  [соль] существенно меньше единицы, можно прийти к следующему уравнению для общей скорости полимеризации, аналогичному уравнению, приведенному в работе [1]:

$$w = [M][R]_0(k_1 + k_2[\text{соль}] + k_3[\text{соль}]^2) \quad (4)$$

Здесь  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  — константы, характеризующие скорости реакции роста соответствующих свободных или закомплексованных частиц и константу стабильности комплекса. При выводе этого уравнения мы пренебрегли вкладом в общую скорость полимеризации реакции между закомплексованным мономером и незакомплексованным радикалом. Член  $k_3[\text{соль}]^2$ , отсутствующий в уравнении, приведенном в работе [1], появляется в уравнении (4) в результате учета взаимодействия закомплексованных радикалов и молекул мономера.

Из уравнения (4) следует, что общая скорость полимеризации линейно возрастает с концентрацией мономера; порядок же реакции по концентра-

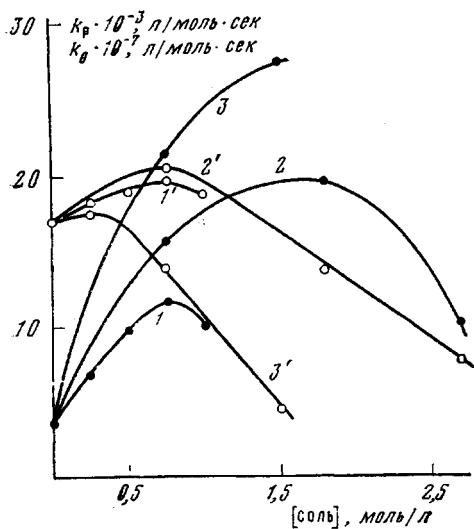


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость величин  $k_p$  (1-3) и  $k_0$  (1'-3') от концентрации соли при полимеризации акриламида в ДМСО:  
1, 1' — LiBr; 2, 2' — LiCl; 3, 3' — CaCl<sub>2</sub>

Рис. 6. Зависимость величины  $k_0'$  при полимеризации акриламида в ДМСО от концентрации соли; 30°  
1 — LiBr, 2 — LiCl, 3 — CaCl<sub>2</sub>

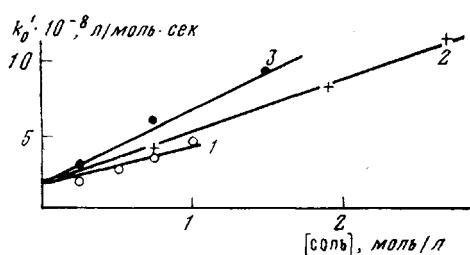


Рис. 6

ции соли в зависимости от соотношения между  $k_1$  и  $k_2[\text{соли}]$  и  $k_3[\text{соли}]^2$  изменяется от 0 до 1 при учете лишь закомплексованных радикалов или от 0 до 2 в случае участия в процессе как закомплексованных радикалов, так и закомплексованного мономера. Поэтому суммарный порядок реакции по соли и мономеру (т. е. при одновременном изменении концентраций соли и мономера) с увеличением концентрации соли должен меняться соответственно от 1 до 2 или от 1 до 3, что и наблюдается экспериментально (таблица). Таким образом, можно видеть, что при полимеризации акриламида в растворе хлористого кальция в ДМСО определенную роль играет и закомплексованный мономер. Это понятно, поскольку в этом случае концентрация закомплексованного мономера в условиях максимума на рис. 1 при 27° составляет ~15–20% от его общего количества.

Методами перемежающегося освещения и ингибиционной полимеризации были определены соотношения  $k_p/k_0$ , и  $k_p/k_0^{1/2}$ , из которых рассчитаны величины  $k_p$  и  $k_0$  при полимеризации в ДМСО в присутствии льюисовых кислот (рис. 5). Видно, что во всех случаях величина  $k_p$  в присутствии комплексообразующих солей меняется симбатно с изменением общей скорости полимеризации (рис. 1).

Наблюдаемая экспериментально зависимость  $k_0$  от концентрации соли обусловлена диффузионным контролем реакции обрыва полимерных цепей, поскольку  $k_0$  меняется линейно с величиной, обратной вязкости реакционной системы [2]. Поэтому из данных рис. 2 и 5 была вычислена величина  $k_0'$  при вязкости, равной вязкости чистого ДМСО, по формуле

$$k_0' = \eta_{\text{отв}} \cdot k_0, \quad (5)$$

где  $k_0$  — экспериментально найденное значение,  $\eta_{\text{отв}}$  — вязкость исходной реакционной системы (относительно ДМСО). На рис. 6 изображена зависимость величины  $k_0'$  от концентрации соли в реакционном растворе: наблюдаемая линейная зависимость свидетельствует об увеличении реакционной способности полимерных радикалов с повышением концентрации соли и является подтверждением концепции о комплексовании полимерных радикалов.

Различие в величинах  $k_p$ , наблюдаемое при полимеризации в растворах, содержащих соли, связано с различной степенью комплексообразования между активными центрами и молекулами соли. Следует иметь в виду, что во всех изученных нами системах полимеризация протекает с

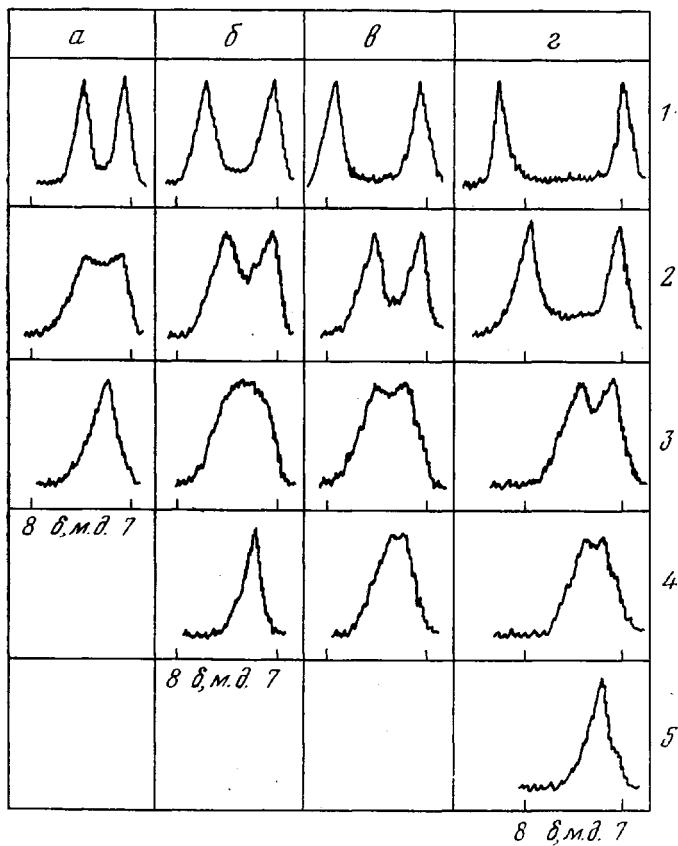


Рис. 7

Рис. 7. Влияние температуры на форму спектра ПМР акриламида в ДМСО в присутствии различных солей:

*a* — без соли, *б* — LiBr, *в* — LiCl, *г* — CaCl<sub>2</sub>; *T*, °C: 27 (1), 50 (2), 70 (3), 90 (4), 106 (5)

Рис. 8. Спектры ПМР акриламида в различных растворителях при 27°; [AA]=0,5 моль/л

1 — ТГФ, 2 — ДМСО, 3 — вода, 4 — DMSO+0,75 моль/л CaCl<sub>2</sub>

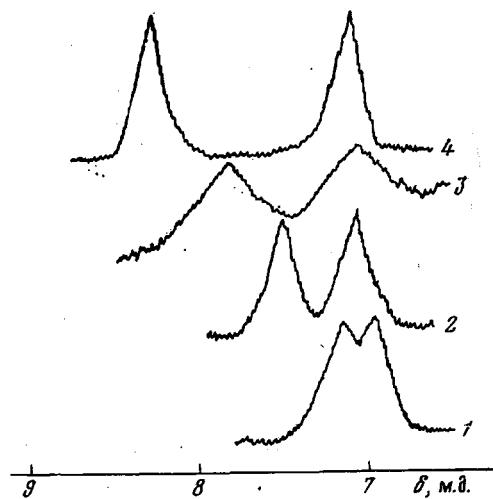


Рис. 8

участием как комплексно-связанных, так и не связанных в комплекс свободных радикалов. Увеличение константы комплексообразования приводит, естественно, к повышению количества закомплексованных активных центров и тем самым к росту эффективной константы скорости реакции роста цепей. Поскольку величина  $K_c$  для хлористого кальция выше, чем для бромистого лития, можно полагать, что константы комплексообразо-

вания этих солей с полимерными радикалами меняются в той же последовательности. Поэтому с наибольшей удельной скоростью реакция роста цепей должна протекать в растворе хлористого кальция и с наименьшей — в растворе бромистого лития, что и наблюдается экспериментально (рис. 5). Как следует из данных ПМР, хлористый цинк не образует комплекса с акриламидом. Добавление этой соли к раствору акриламида в ДМСО не сопровождается также изменением общей скорости полимеризации.

Образование комплекса между молекулами акриламида и соли сопровождается увеличением расстояния между сигналами, характеризующими протоны амидной группы, в спектре ПМР, т. е. приводит к увеличению степени двоесвязанности C—N-связи в молекуле акриламида [4]. При повышении температуры расстояние между сигналами, характеризующими протоны амидной группы в акриламиде, в спектре ПМР уменьшается, а сигналы становятся более широкими. При определенной температуре два сигнала сливаются в один. Температура, при которой происходит слияние двух синглетов, определяется энергией вращения вокруг связи C—N и зависит от степени двоесвязанности между этими атомами. Как следует из рис. 7, эта температура существенно зависит от природы соли и возрастает при переходе от бромистого лития к хлористому литию и далее к хлористому кальцию. Такая зависимость указывает на большую степень двоесвязанности C—N-связи в акриламиде, закомплексованном с хлористым кальцием, по сравнению с комплексом акриламид — бромистый литий.

Наличие одного сигнала в спектре ПМР акриламида свидетельствует о свободном вращении вокруг связи C—N, т. е. о том, что степень двоесвязанности этой связи приближается или равна нулю. В этом случае добавление соли не должноказываться на реакционной способности акриламида. Действительно, при полимеризации акриламида в присутствии бромистого лития в ДМСО при 80°, т. е. в условиях существования практически лишь одного сигнала от амидных протонов, добавление соли при соотношении [соль] : [мономер] = 1,5 (в области максимума на рис. 1, кривая 2) не приводит к увеличению скорости полимеризации по сравнению с реакцией в отсутствие соли.

Как отмечалось ранее для системы акриламид — бромистый литий — ДМСО [1], одной из причин, обуславливающих появление максимума на кривой зависимости общей скорости и величин  $k_p$  и  $k_o$  от содержания соли, может явиться изменение конформационных характеристик макромолекул в растворе при различных концентрациях соли. Добавление большого количества соли, вероятно, приводит к ухудшению качества растворителя и, как следствие этого (в соответствии с [5]), — к уменьшению  $k_p$  и  $k_o$ . Максимум на кривой зависимости скорости полимеризации от концентрации соли, вероятно, обусловлен конкурирующим влиянием с одной стороны комплексообразования, приводящего к увеличению скорости полимеризации, и с другой стороны — конформацией макрочастиц. Более высокая склонность к комплексообразованию у хлористого лития и хлористого кальция по сравнению с бромистым литием приводит к сдвигу максимума в область более высоких концентраций соли (рис. 1, 5).

Известно, что в радикальной полимеризации реакционная способность радикалов и мономеров изменяется антибатно [6]. Поэтому уменьшение скорости полимеризации в присутствии больших концентраций соли может быть обусловлено также и участием в реакции комплексно-связанных молекул мономера, активность которых по сравнению с незакомплексованными молекулами мономера понижена. Такой подход был предложен для объяснения максимума на кривых, выражающих зависимость скорости от концентрации соли при полимеризации метилметакрилата в присутствии комплексообразующих солей [7].

Участие комплексно-связанных молекул мономера в реакции может

вносить существенный вклад, поскольку при высоких концентрациях соли, даже несмотря на малую константу комплексообразования, количество закомплексованного мономера должно быть довольно заметным. Так, при 30° и соотношении  $[CaCl_2] : [мономер] = 4,0$  количество закомплексованного мономера должно составлять ~30% от общего количества мономера. Однако, если принимать во внимание только изменение реакционной способности закомплексованного мономера и его относительное количество, то максимум на кривых зависимости скорости от концентрации соли должен был бы в случае хлористого кальция находиться в области меньших концентраций соли, чем в случае бромистого лития.

Изменением конформационных характеристик макромолекул можно, по-видимому, объяснить и тот факт, что несмотря на то, что расстояние между сигналами, характеризующими амидные протоны, в спектре ПМР для системы ДМСО —  $CaCl_2$  больше, чем в воде (рис. 8), величина  $k_p$  при полимеризации в воде превышает  $k_p$  при полимеризации акриламида в ДМСО в присутствии хлористого кальция.

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

Поступила в редакцию  
2 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. О. Османов, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Высокомолек. соед., A21, 1766, 1979.
2. А. Норт, В сб. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров, «Мир», 1977, стр. 162.
3. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, «Химия», 1973.
4. Ф. А. Боец, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977.
5. Т. О. Османов, В. Ф. Громов, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, Докл. АН СССР, 240, 910, 1978.
6. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966.
7. W. Kuran, S. Pasynkiewich, R. Nadir, Z. Floryanzyk, Macromol. Chem., 178, 1881, 1977.

#### SOLUTION POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE WITH LEWIS ACIDS

*Osmanov T.O., Gromov V.F., Khomikovskii P.M., Abkin A.D.*

#### Summary

The radical polymerization of acrylamide in DMSO with various inorganic salts has been studied. It was found that the addition of  $LiCl$  or  $CaCl_2$  changed essentially the kinetic characteristics of the process while  $ZnCl_2$  didn't affect the polymerization of acrylamide. The increase of the total rate of the reaction under the action on small amounts of salts is due to the increase of the value of the propagation rate constant. At large concentrations of salts the value of the chain termination rate constant affects the total rate of the polymerization due to the sharp increase of the viscosity of the reaction system. The formation of complexes of acrylamide with lithium and calcium chlorides was proved by NMR-technique. The stability constants of these complexes were determined. The results obtained are explained from the view-point of the complex formation between the salt and reacting particles. The change of the conformation of macromolecules in the presence of salts affects probably the rate of the polymerization too.