

УДК 541.64:547.398

## О РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В СМЕСЯХ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА С ВОДОЙ

Журавлева И. Л., Завьялова Е. Н., Богачев Ю. С., Громов В. Ф.

Изучены спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  акриламида в смесях диметилсульфоксида с водой различного состава. Показано, что вследствие комплексообразования между водой и акриламидом увеличение концентрации воды в смеси растворителей приводит к значительному смещению хим. сдвигов  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$  в область слабого поля. Установлена линейная зависимость между хим. сдвигами атомов углерода указанных групп и содержанием воды в растворителе. Сравнение данных по комплексованию акриламида и воды с определенными ранее величинами константы скорости роста цепей позволяет сделать вывод о влиянии конформации полимерного клубка на полимеризацию акриламида в растворе.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о существенном влиянии природы реакционной среды на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей при радикальной полимеризации виниловых мономеров. В наибольшей степени этот эффект проявляется в случае сильно полярных мономеров, содержащих атомы с неподеленной парой электронов (азот, кислород) и способных участвовать в образовании водородных связей с молекулами растворителя [1]. К числу таких мономеров относятся акриламид, акриловая кислота, N-винилпирролидон и некоторые другие мономеры. Так, величина  $k_p$  при полимеризации акриламида в воде в  $\sim 20$  раз превышает  $k_p$  при проведении процесса в ДМСО. Рассматривая причины, обусловливающие влияние природы растворителя на эффективные значения констант скорости роста и обрыва цепей при радикальной полимеризации, обычно учитывают два обстоятельства. Во-первых, образование различного рода комплексов реагирующих частиц друг с другом и с молекулами растворителя, приводящих к изменению реакционной способности реагирующих частиц. Частным случаем такого комплексообразования является специфическая сольватация мономера и растущего радикала за счет образования водородных связей с молекулами растворителя. Во-вторых, конформационные характеристики полимерных клубков (в частности, их размеры и плотность), содержащих макrorадикалы, и зависимость этих характеристик от природы растворителя.

Ранее [2] была детально исследована полимеризация акриламида в бинарном растворителе ДМСО — вода и установлено существенное снижение общей скорости полимеризации и молекулярной массы полимера при добавлении к воде уже небольших количеств ДМСО, связанное с уменьшением константы скорости роста цепей. Измерение характеристической вязкости полимеров в смесях различного состава показало, что добавление ДМСО к воде также приводит к значительному уменьшению размера полимерного клубка. Аналогичный эффект наблюдали и при добавлении к воде небольших количеств диоксана и ТГФ [2]. И в этом случае изменение кинетических параметров полимеризации в растворителях разного состава может быть связано с различной сольватирующей способностью растворителя и с различными конформационными особенностями полимерного клубка, которые могут приводить к изменению условий протекания реакций роста и обрыва полимерных цепей в клубке. Для определения

ния вклада этих факторов в наблюдаемое влияние природы растворителя при полимеризации акриламида в бинарных смесях ДМСО – вода в настоящей работе применен метод ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ .

Использование метода спектроскопии ЯМР на различных ядрах позволяет получить информацию об электронном состоянии различных функциональных группировок в молекуле и, таким образом, по-видимому, даст возможность определить влияние водородных связей между мономером и растворителем на электронную плотность двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  в акриламиде, а следовательно, и на реакционную способность этого соединения.

В работе применяли акриламид, дважды возгоненный в вакууме 1,33 Па при 70–75° (температура охлаждающей поверхности 0°). ДМСО сушили в течение нескольких суток гидридом кальция при комнатной температуре, а затем в течение 6 ч при 70°, после чего перегоняли при остаточном давлении 400 Па. Применили фракцию, кипящую при 52°. Вода – бидистиллят с электропроводностью  $(3\text{--}5) \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Растворы для ЯМР-измерений, содержащие 5,3 мол.% акриламида, готовили в цельнопаянной аппаратуре в высоком вакууме, а растворы акриламида в ДМСО – в условиях, полностью исключающих попадание влаги в реакционную смесь.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  снимали на спектрометрах высокого разрешения «Tesla-100» и «Bruker HX-90» в режиме преобразования Фурье при 27°. Один и тот же образец данного состава использовали для измерений спектров по всем ядрам. В качестве внутреннего стандарта применяли тетраметилсиликан. Точность измерения хим. сдвигов составляла  $\pm 0,01$  м.д. для  $^1\text{H}$  и  $\pm 0,07$  м.д. для  $^{13}\text{C}$ .

В работе исследовано влияние добавок воды к системе акриламид – ДМСО на хим. сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , измеренные при комнатной температуре (рис. 1 и 2).

Как следует из рис. 2, увеличение концентрации воды в смеси растворителей приводит к значительному смещению хим. сдвига  $^{13}\text{C} \delta_{\text{c}}$  группы  $\text{C}=\text{O}$  акриламида в область слабого поля. Наблюданное при этом сравнительно небольшое изменение хим. сдвигов протонов группы  $\text{NH}_2$  свидетельствует, очевидно, о том, что прочность межмолекулярной водородной связи, образованной группой  $\text{NH}_2$  акриламида с растворителем, при переходе от ДМСО к воде изменяется незначительно и, вероятно, не может являться причиной более существенного изменения величины  $\delta_{\text{c}}$ . В связи с этим изменение  $\delta_{\text{c}}$  может быть связано главным образом с образованием водородной связи между группой  $\text{C}=\text{O}$  акриламида и молекулами воды.

Увеличение концентрации воды в системе акриламид – ДМСО сопровождается не только изменением  $\delta_{\text{c}}$ , но приводит также и к смещению хим. сдвигов атомов водорода и углерода двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  акриламида (рис. 1 и 2). Между хим. сдвигами атомов углерода группы  $\text{CH}_2$  ( $\delta_{\text{c}}$ ) и группы  $\text{C}=\text{O}$  ( $\delta_{\text{o}}$ ) существует линейная зависимость (рис. 3), свидетельствующая о том, что изменение электронного состояния группы  $\text{C}=\text{O}$  вследствие образования водородной связи с водой приводит к изменению электронного состояния двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Действительно, образование водородной связи  $\text{C}=\text{O} \dots \text{H}$  между акриламидом и водой обусловливает возрастание электроноакцепторных свойств амидной группы, в результате сопряжения которой с двойной связью  $\text{C}=\text{C}$  происходит уменьшение электронной плотности на атоме углерода группы  $\text{CH}_2$ . Этот вывод следует из установленной ранее корреляции между хим. сдвигами атомов углерода двойной связи и плотностью электронов на двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  [3–5]. Изменение электронной плотности на связи  $\text{C}=\text{C}$  мономера, естественно, сопровождается изменением реакционной способности этого мономера.

Таким образом, данные ЯМР-спектроскопии показывают, что образование водородных связей между молекулами воды и акриламида приводит к изменению электронной плотности на двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  и, следовательно, к изменению реакционной способности мономера и величины константы скорости реакции роста полимерных цепей. В растворе в ДМСО акриламид присутствует в виде ассоциатов с молекулами растворителя или между молекулами мономера. Для такого состояния характерна величина константы скорости реакции роста цепей  $k_p^0$ . При добавлении воды часть молекул акриламида связывается в комплекс с водой, для ко-

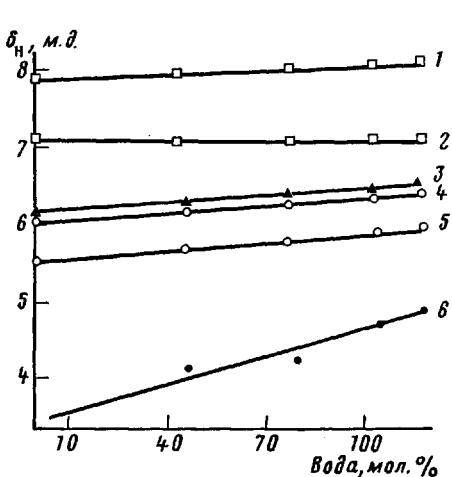


Рис. 1

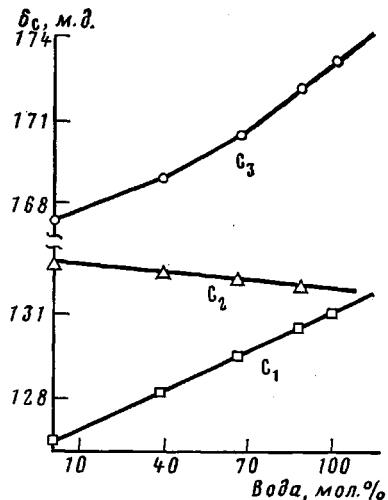


Рис. 2

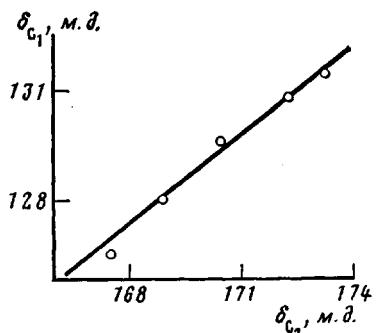


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость хим. сдвигов  $^1\text{H}$  групп  $\text{NH}_2$  (1, 2),  $\text{CH}$  (3),  $\text{CH}_2$  (4, 5) в акриламиде и  $\text{H}_2\text{O}$  (6) от содержания воды в смеси растворителей

Рис. 2. Зависимость хим. сдвигов  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{C}=\text{O}$  ( $\text{C}_3$ ),  $\text{CH}$  ( $\text{C}_2$ ) и  $\text{CH}_2$  ( $\text{C}_1$ ) от содержания воды в смеси растворителей

Рис. 3. Взаимосвязь между хим. сдвигами  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{CH}_2$  ( $\text{C}_1$ ) и  $\text{C}=\text{O}$  ( $\text{C}_3$ )

торого характерна константа скорости реакции роста цепей  $k_p^0$ . Увеличение смещения хим. сдвигов атомов  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$  акриламида при повышении содержания воды в смеси растворителей свидетельствует о том, что в реакционной системе акриламид находится как в присущем для раствора в ДМСО состоянии, так и в виде комплексно-связанных с водой ассоциатов. Поэтому для эффективной константы скорости реакции роста цепей,  $k_p^0$ , определяемой экспериментально, справедливо соотношение

$$k_p^0 = k_p^0 \cdot P^0 + k_p^c \cdot P^c, \quad (1)$$

где  $P^0$  и  $P^c$  — доля исходного и связанного в комплекс с водой акриламида.

Долю комплексно-связанных с водой молекул мономера можно определить из концентрационной зависимости сдвигов  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{CH}_2$  по формуле

$$P^c = \frac{\delta_c - \delta}{\delta_c - \delta_0}, \quad (2)$$

где  $\delta_c$  и  $\delta_0$  — хим. сдвиги  $^{13}\text{C}$  групп  $\text{C}=\text{O}$  или  $\text{CH}_2$ , находящихся в закомплексованном и свободном состоянии соответственно,  $\delta$  — хим. сдвиг, характеризующий определенную систему.

Совместное решение уравнений (1) и (2) показывает, что величина  $k_p^0$  должна линейно зависеть от хим. сдвигов  $\delta_{\text{C}=\text{O}}$  или  $\delta_{\text{CH}_2}$ , а следовательно, и от концентрации воды в реакционной смеси. Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 4, зависимость величины  $k_p^0$  от величины хим. сдвига  $\delta_{\text{CH}_2}$  (практически такой же характер имеет и зависимость  $k_p^0$  от содержания воды в смеси растворителей) имеет резкий излом в области высоких концентраций воды (~85 мол. %). Вероятно, такой излом

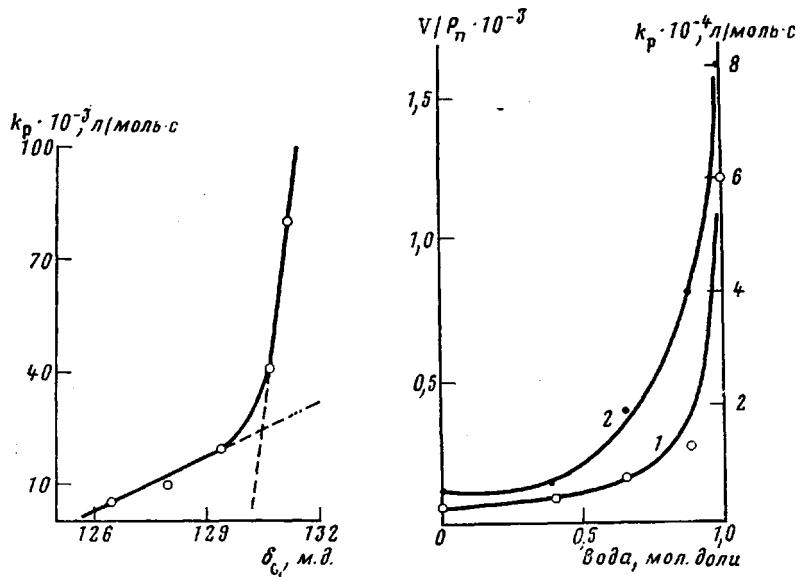


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость константы скорости роста при полимеризации акриламида от химического сдвига  $^{13}\text{C}$  группы  $\text{CH}_2$

Рис. 5. Зависимость плотности полимерного клубка (1) и константы скорости роста (2) при полимеризации акриламида от содержания воды в смеси растворителей

может быть обусловлен различием в конформационных характеристиках полимерных цепей, образующихся при полимеризации акриламида в ДМСО и в смесях ДМСО – вода с высоким и низким содержанием воды. Основанием для данного предположения является корреляция между величинами  $k_p$  и объемом полимерного клубка, приходящимся на одно мономерное звено  $V/\bar{P}_n$ , т. е. плотностью полимерного клубка (рис. 5). Размер полимерного клубка рассчитывали по уравнению Флори [6]

$$(6r^2)^{3/2} = \frac{[\eta] \bar{M}_n}{\Phi}$$

( $r$  – радиус полимерного клубка,  $\Phi$  – константа Флори, равная  $2,86 \cdot 10^{23}$ ), используя данные, приведенные в работе [2]. Результаты расчета плотности полимерных клубков, образующихся при полимеризации в присутствии различных количеств воды, а также исходные данные для такого расчета приведены в таблице. Следует отметить, что, поскольку для расчетов применяли для всех систем величину  $\Phi=2,86 \cdot 10^{23}$ , характеризующую систему с  $\theta$ -растворителем, а при улучшении качества растворителя эта величина несколько уменьшается, то в действительности различие в значениях  $V/\bar{P}_n$  для систем, содержащих малое и большое количество воды, должно быть больше, чем следует из данных таблицы.

#### Влияние состава растворителя на плотность полимерного клубка

Растворитель	$[\eta]^*$ , мл/г	$\bar{M}_n^{**}$	$\bar{P}_n$	$r^3, \text{ \AA}^3$	$V, \text{ \AA}^3$	$V/\bar{P}_n$
Вода	1690(1690)	$4,57 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^9$	$7,7 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^5$
Вода : ДМСО (80 : 12)	340(450)	$6,45 \cdot 10^5$	$8,7 \cdot 10^3$	$5,9 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^4$
Вода : ДМСО (65 : 35)	180(250)	$2,52 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^4$
Вода : ДМСО (38 : 62)	130(160)	$1,28 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^7$	$9,2 \cdot 10^3$
ДМСО	65(88)	$5,19 \cdot 10^4$	$7,3 \cdot 10^2$	$8,0 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^3$

\* В скобках указаны значения характеристической вязкости, измеренные в воде.

\*\* Рассчитывали по формуле  $[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,66}$ .

Высокая плотность полимерного клубка, образующегося при полимеризации акриламида в ДМСО и в смесях ДМСО – вода при содержании воды, не превышающем 85 мол. %, вероятно, значительно затрудняет сольватацию полимера молекулами растворителя. Свободная сольватация мономера и ее затруднение в случае полимерных молекул должны отразиться на теплоте полимеризации и энергии активации реакции роста цепей при проведении реакции в различных растворителях. Действительно, согласно работе [2], величина  $E_p$  при полимеризации акриламида в водном растворе, где сольватация полимера осуществляется, по-видимому, значительно легче, чем в смесях ДМСО – вода или в чистом ДМСО, составляет 11,65 кДж/моль. При добавлении к воде ДМСО, ухудшающего качество растворителя для полиакриламида и увеличивающего плотность полимерного клубка, величина  $E_p$  возрастает до 16,22 кДж/моль в присутствии 12 мол. % ДМСО, 18,72 кДж/моль в присутствии 35 мол. % ДМСО и 20,38 кДж/моль при добавлении 62 мол. % ДМСО. При полимеризации в ДМСО энергия активации реакции роста цепи равна 25,0 кДж/моль. При полимеризации акриловой кислоты теплота процесса увеличивается от 58,65 кДж/моль при проведении реакции в растворе в ДМСО до 76,96 кДж/моль при использовании в качестве растворителя воды [2]. Это предположение может быть подтверждено данными о теплоте полимеризации акриламида в растворителях различного состава, а также о влиянии состава растворителя на сольватацию полимера, которые, вероятно, можно получить с помощью метода ЯМР-спектроскопии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. Успехи химии, 1979, т. 48, № 11, с. 1943.
2. Gromov V. F., Galperina N. I., Osmanov T. O., Khomikovskii P. M., Abkin A. D. Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 6, p. 529.
3. Niyajima G., Takahashi K., Nishimoto K. Organ Magn. Resonance, 1974, v. 6, № 9, p. 413.
4. Roth H. Plaste und Kautschuk, 1973, B, 20, S. 121.
5. Henry H., Fliszar S. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, № 11, p. 3312.
6. Ононен П. В кн.: Методы исследования полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 236.

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

Поступила в редакцию  
8.VIII.1984

#### ON RADICAL POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN DIMETHYL SULFOXIDE – WATER MIXTURES

Zhuravleva I. L., Zav'yalova Ye. N., Bogachev Yu. S., Gromov V. F.

#### Summary

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of acrylamide in DMSO – water mixtures of various compositions have been studied. Because of the formation of the complex between water and acrylamide an increase of water content in mixture results in essential displacement of  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of  $\text{CH}_2=$  and  $\text{C}=\text{O}$  groups into the weak field region. The linear dependence of chemical shifts of carbon atoms of these groups on water content is shown. From comparison of the data on formation of complexes between acrylamide and water with rate constants of chain propagation determined earlier the influence of conformation of a polymer coil on polymerization of acrylamide in solution is concluded.