10. Organisch-chemische Arzneimittel und ihre Synonyma. 5 Auflage von M. Negwer, Bd. 2, Berlin, Academic Verlag, 1978, s. 1059.
11. *Ishida H., Umino T., Tsuji K., Kosuge T.* — Chem. Pharm. Bull., 1987, v. 35, № 2, p. 861.

Армянский химический журнал, т. 42, № 10, стр. 653—656 (1989 г.)

УДК 541.127+547.821

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДОВ

Ш. А. МАРАКАРЯН, Дж. Г. ЧШМАРИТЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 XI 1988

Проведено кинетическое исследование радикальной полимеризации акриламида в смешанном растворителе вода-диалкилсульфоксид в температурном интервале 40°—50°, инициированной персульфатом калия. Показано, что замедление полимеризации обусловлено взаимодействием растущего макрорадикала с диалкилсульфоксидом в акте передачи цепи.

Рис. 1, табл. 2, библ. ссылок 8.

Известно, что диметилсульфоксид (ДМСО) и его гомологи существенным образом действуют на процессы радикальной полимеризации ряда виниловых мономеров и на свойства полученных полимеров [1—5]. Как полярные и комплексообразующие соединения они влияют на константы скоростей элементарных реакций роста и обрыва полимерных цепей [1, 2]. В работе [1] исследована полимеризация акриламида (АА) в смеси ДМСО-вода. Показано, что ДМСО снижает скорость и среднюю степень полимеризации. Это объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса ДМСО с макрорадикалом, приводящим к уменьшению константы скорости роста цепи. В той же работе сделан вывод о влиянии конформации полимерного клубка на полимеризацию АА.

Нами было показано [5], что при проведении полимеризации метилметакрилата в смешанном растворителе диалкилсульфоксид (ДАСО)-бензол происходит значительное изменение скорости полимеризации. При этом в ряду ДМСО, диэтилсульфоксид (ДЭСО), дибутилсульфоксид (ДБСО) этот эффект из положительного становится отрицательным, что обусловлено увеличением коэффициента передачи цепи на сульфоксид.

Образовавшийся из сульфоксида радикал $-\dot{C}H-S(=O)-$ проявляет малую, по сравнению с макрорадикалом, активность в продолжении кинетической цепи. С целью проверки ингибирующего действия ДАСО на радикальную полимеризацию АА в данном сообщении нами изучены кинетические закономерности полимеризации в смешанных растворителях ДМСО-вода и ДБСО-вода. Показано, что отрицательное

влияние ДАСО на скорость полимеризации АА обусловлено также их участием в акте передачи цепи.

Экспериментальная часть

Скорость полимеризации АА определяли дилатометрически, метод описан в [6]. Средние молекулярные массы полиакриламида рассчитывали из величин характеристической вязкости при 303 К по формуле

$$[\eta] = 0{,}631 \cdot 10^{-1}\ \overline{M}^{0.8}\ [7],$$

предложенной для водных растворов полиакриламида.
Полиэлектролитные свойства полиакриламида подавляли добавлением хлорида натрия. При небольших превращениях (до 15%) скоростью передачи цепи на полимер можно пренебречь [8]. В рассматриваемой системе $C_м = 0$, $C_{ин} = 0$, $C^{25^\circ}_{H_2O} = 2 \cdot 10^{-5}$ [8].
В этом случае упрощенное уравнение для определения коэффициентов передачи цепи можно записать в следующем виде:

$$\frac{1}{\overline{P}} = \text{const} + C_{SH}\frac{[SH]}{[M]}$$

Коэффициенты передачи цепи определяли из тангенса угла наклона прямой линии, полученной в координатах $\frac{1}{\overline{P}} \div \frac{[SH]}{[M]}$.

Результаты и их обсуждение

Для различных концентраций ДМСО и ДБСО в смеси вода-сульфоксид определяли скорости полимеризации АА и среднюю вязкостную молекулярную массу полученных образцов полиакриламида.

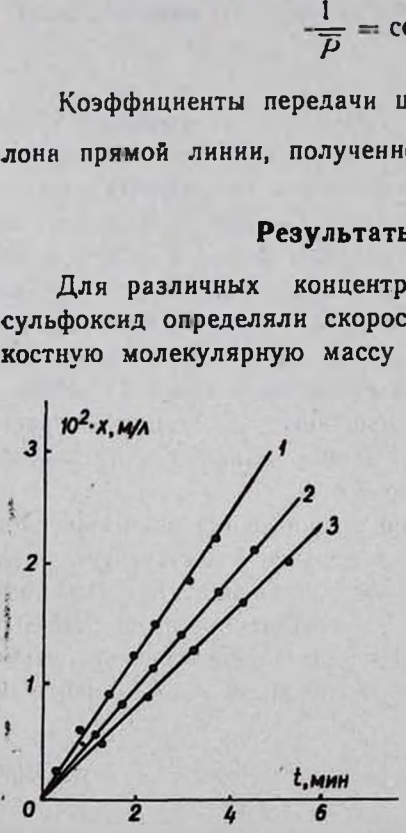

Рис. Кинетические кривые полимеризации акриламида при $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ *м/л*, $[AA]_0 = 0{,}25$ *м/л*, $t = 50°$, в отсутствие ДАСО (1), в присутствии (0,1 *м/л*) ДМСО (2) и ДБСО (3).

На рисунке представлены кинетические кривые полимеризации АА при 50°. Как видно, при одинаковом содержании сульфоксида (0,1 *моль/л*) ингибирующее действие у ДБСО сильнее, чем у ДМСО. При увеличении концентрации ДМСО от 0,1 до 2.0 *моль/л* и концент-

рации ДБСО от 0,05 до 0,15 *моль/л* в одних и тех же условиях наблюдается снижение скорости полимеризации. В табл. 1 приведены значения скорости полимеризации и средней молекулярной массы при разных концентрациях ДМСО и ДБСО.

Таблица 1

Влияние концентрации ДАСО на характеристики полимеризации АА

	[ДАСО], *моль/л*	$10^2 \cdot W_{пол.}$, *моль/л·мин*	$[\eta]$, *дл/г*	$10^{-5} \cdot \overline{M}$	$10^{-4} \cdot \overline{P}$
$[ДМСО]_0$	0,00	0,60	6,2	9,90	1,39
	0,1	0,45	5,8	8,95	1,25
	1,5	0,37	—	—	—
	2,0	0,30	5,0	7,15	1,00
$[ДБСО]_0$	0,00	0,60	6,2	9,9	1,39
	0,05	0,45	5,5	8,26	1,16
	0,10	0,40	5,0	7,15	1,00
	0,15	0,35	4,4	5,89	0,82

Было изучено также влияние температуры на эти характеристики при одной и той же концентрации ДАСО, 0,1 *моль/л* (табл. 2).

Таблица 2

Влияние температуры на скорость полимеризации АА и среднюю вязкостную молекулярную массу полиакриламида в присутствии 0,1 *моль/л* ДАСО

$[ДАСО]_0$	*t*, °C	$10^3 \cdot C_{SH}$	$10^2 \cdot W_{пол.}$, *моль/л·мин*	$10^{-6} \cdot \overline{M}_\eta$
ДМСО	40	0,35	0,25	1,59
	45	0,40	0,36	1,26
	50	0,42	0,45	0,89
ДБСО	40	8,3	0,14	0,89
	45	10,0	0,26	0,84
	50	11,0	0,40	0,71

Как видно из таблицы, с повышением температуры значения коэффициентов передачи полимерной цепи (C_{SH}) увеличиваются, причем $C_{ДБСО} > C_{ДМСО}$.

Из приведенных результатов следует, что при увеличении концентрации ДАСО (ДМСО, ДБСО) и температуры снижается средняя молекулярная масса полиакриламида. Одновременно в присутствии ДМСО и ДБСО скорость полимеризации ($W_{пол.}$) АА и средняя степень полимеризации ($\overline{P}$) меняются следующим образом:

$$W_{пол.(H_2O)} > W_{пол.(H_2O+ДМСО)} > W_{пол.(H_2O+ДБСО)}$$

и

$$\overline{P}_{(H_2O)} > \overline{P}_{(H_2O+ДМСО)} > \overline{P}_{(H_2O+ДБСО)}.$$

Такое явление можно объяснить участием α-метиленовых водородов ДБСО в акте передачи цепи, приводящим к образованию малоактив-

ного сульфоксидного радикала [5]. Следует отметнть, что в реакционной системе концентрация персульфата калия по сравнению с остальными компонентами на несколько порядков меньше, что практически исключает его непосредственную реакцию с ДАСО.

Таким образом, ДАСО передает цепь со слабой деградацией.

ԴԻԱԼԿԻԼՍՈՒԼՖՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԱԿՐԻԼԱՄԻԴԻ ՊՈԼԻՄԵՐՈՒՄԸ ՋՐԱՅԻՆ

Շ. Ա. ՄԱՐԳԱՐՅԱՆ, Ջ. Հ. ՃՇՄԱՐԻՏՅԱՆ և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ջուր-դիալկիլսուլֆօքսիդ(ԴԱՍՕ)-դիմեթիլսուլֆօքսիդ(ԴՄՍՕ), դիբուտիլսուլֆօքսիդ(ԴԲՍՕ) խառնուրդում և 40—50° ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրվել է կալիումի պերսուլֆատով հարուցված ակրիլամիդի (ԱԱ) պոլիմերման կինետիկան։

Յույց է տրված, որ պոլիմերման արագության և պոլիմերման միջին աստիճանի փոքրացումը պայմանավորված է մակրոռադիկալի և ԴԱՍՕ-ի փոխազդեցությամբ, որը կրում է թույլ արտահայտված արժեքրկված բնույթ։

POLYMERIZATION OF ACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS IN THE PRESENCE OF DIALKYLSULFOXIDES

Sh. A. MARKARIAN, J. H. CHSHMARITIAN and N. M. BEYLERIAN

The kinetic investigation of acrylamide (AA) polymerization in water-dialkylsulfoxide (DASO) (dimethylsulfoxide—DMSO, dibutylsulfoxide—DBSO) solutions initiated by potassium persulfate at 40—50° has been carried out.

It has been shown that the decrease of the polymerization rate is due to an interaction between polyacrylamide radical and DASO.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gromov V. F., Gialperina N. J., Osmanov F. O., Khomikovskii P. M., Abkin A. D.* — Europ. Polymer J., 1980, v. 16, № 6, p. 529.
2. *Журавлева И. Л., Завьялова Е. Н., Богачев Ю. С., Громов В. Ф.* — ВМС, 1986, т. (А) 28, № 4, с. 873.
3. *Маркарян Ш. А., Мелик-Оганджанян Л. Г., Давтян В. С., Григорян К. Р., Бейлерян Н. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1986, т. 162, № 2, с. 96.
4. *Чшмаритян Дж. Г., Тиранян А. Г., Бейлерян Н. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1987, т. 166, № 3, с. 99.
5. *Давтян В. С., Маркарян Ш. А., Симонян Г. С., Меликсетян Р. П., Бейлерян Н. М.* — Уч. зап. ЕГУ, 1985, т. 158, № 1, с. 81.
6. *Чшмаритян Дж. Г., Бейлерян Н. М.* — Арм. хим. ж., 1977, т. 30, № 2, с. 120.
7. *Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Грищенко Т. М., Веселовский Р. А.* — Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова Думка, 1971, с. 373.
8. *Чшмаритян Дж. Г.* — Системы персульфат калия + аминоацетаты меди и серебра как источники свободных радикалов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕГУ, 1979, с. 18.