

поведению количества воды. Сопоставление температурно-частотных координат областей релаксации молекул воды в ПАК и ПИ (рис. 4) устанавливает близость τ — времен диэлектрической, механической и ядерной магнитной релаксаций, что свидетельствует о тождестве соответствующих механизмов тепловой подвижности; τ воды не зависит от химического строения ПАК или ПИ. Более короткие τ в ПИ можно трактовать как указание на существование прочных связей молекул воды в ПАК, разрушающихся при внутримолекулярной циклизации цепи.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Y. E. Anderson, W. P. Slichter*, J. Phys. Chem., 69, 3099, 1965.
2. *H. A. Адррова, А. И. Артиков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Е. В. Кувшинский, А. Мирзоев, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович*, Высокомолек. соед., А14, 2166, 1972.
3. *Т. И. Борисова, Н. А. Адррова, Н. А. Никонорова*. Высокомолек. соед., Б16, 621, 1974.
4. *М. И. Бессонов, Т. И. Борисова, А. П. Рудаков*, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 94.
5. *B. V. Hatton*, Proc. Electr. Engrs., 99, 151, 1952.
6. *Г. А. Лущекин, Б. С. Грингут*, Высокомолек. соед., Б14, 53, 1972.
7. *М. И. Бессонов, Н. П. Кузнецов, Н. А. Адррова, Ф. С. Флоринский*, Высокомолек. соед., А16, 2093, 1974.
8. *Г. П. Михайлов, В. А. Шевелев*, Высокомолек. соед., 8, 768, 1966.
9. *G. Allen, M. W. Coville, R. M. John*, Polymer, 11, 492, 1970.
10. *Я. Г. Урман, И. Я. Слоним, А. Г. Коновалов, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова*, Высокомолек. соед., Б13, 912, 1971.
11. *A. I. Koltsov, Yu. G. Baclagina, B. M. Ginzburg, L. N. Korzhavin, M. M. Koton, N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin, A. V. Sidorovich*, J. Polymer Sci., C 42, 867, 1973.
12. *L. Amborski*, Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development., 2, 189, 1963.
13. *E. Butta, S. De Petris, M. Pasquini*, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1073, 1969.
14. *Н. А. Адррова, А. И. Артиков, Ю. Г. Баклагина, Т. И. Борисова, М. М. Котон, Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович*, Высокомолек. соед., А15, 153, 1973.

УДК 541.64 : 542.954

О ПРЕДЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Н. М. Гладышева

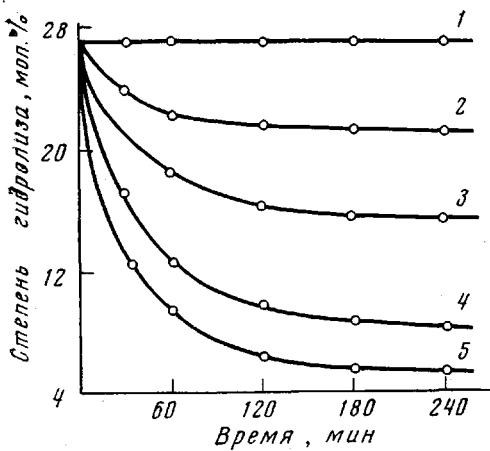
Как известно, в ходе щелочного гидролиза карбоцепных полиамидов в макромолекулах накапливаются карбоксилатные ионы; это приводит к усилению электростатического отталкивания между макромолекулами и гидроксильными анионами, вследствие чего непрерывно уменьшаются константы скорости гидролиза. В работах [1—3] при гидролизе полиметакриламида и поликариламида после достижения степеней превращения 60—70% реакция полностью останавливалась. Считают, что при этих степенях превращения каждая из непрореагировавших амидных групп расположена между двумя карбоксилатными группами, и главным образом поэтому она устойчива к гидролизу [1—3].

Нами показано, что повышение температуры реакционной смеси выше интервала 60—75°, в котором обычно осуществляют щелочной гидролиз полиамидов, позволяет сдвигать значения предельной конверсии вплоть до 100%.

Раствор 5 г полиакриламида ($[\eta]$ в 1 н. растворе KCl, 1,15 дL/g), 1,96 г NaOH в 65 мл воды нагревали в течение 2 час. при 95—97° до конверсии 65%, которая при дальнейшем нагревании не изменялась. Затем образцы реакционной смеси вносили в ампулы, которые запаивали и нагревали в течение 0,25—4 час. при различных температурах. Степень превращения в ампулах определяли по количеству выделившегося аммиака. Полученные данные представлены на рисунке, из которого видно, в частности, что при 210° предельная конверсия достигает 96%. При 250° в течение

4 час гидролиз является практически количественным. Аналогичные результаты получены при нагревании в запаянных ампулах ранее синтезированных [4] продуктов щелочного гидролиза ПАН, состоящих в основном из звеньев акрилата натрия и акриламида в соотношении 70 : 30. На примере этого сополимера показано, что предельная конверсия зависит от количества присутствующей щелочи. При мольном соотношении звеньев полимера (10%-ный раствор) и NaOH = 1 : 0,7 предельная конверсия при 170° составляла 84%, при соотношении 1 : 1 — 94%. Уменьшение концентрации сополимера в воде от 10 до 2,5% (170°) обусловило некоторое уменьшение начальной скорости гидролиза, а также предельной конверсии.

Изменение состава полимера на второй стадии гидролиза полиакриламида во времени при 100 (1), 150 (2); 170 (3), 190 (4) и 210° (5)



Таким образом, предельная конверсия при щелочном гидролизе поламидов определяется не только эффектом электростатического отталкивания и строением полимерных цепей, как предполагалось ранее [1—3], но также температурой и другими условиями проведения гидролиза.

В заключение отметим, что установленная нами неустойчивость амидных групп сополимеров акрилата натрия и акриламида к высокотемпературному гидролизу указывает на причину пониженной активности этих сополимеров при их использовании в качестве защитных коллоидов в интервале температур 150—200°. Очевидно, в результате гидролиза соотношение групп CONH₂ и COONa становится неблагоприятным [4].

Дзержинский филиал
Горьковского политехнического института
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
8 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. G. L. Argus, J. Chem. Soc., 1949, 2732.
2. I. Moens, G. Smets, J. Polymer Sci., 23, 931, 1957.
3. M. Higuchi, R. Senju, Polymer J., 3, 370, 1972.
4. Е. Н. Эильберман, А. А. Старков, Д. Е. Злотник, Э. Г. Померанцева, А. П. Арбатский, Г. Лузянин, Ж. прикл. химии, 47, 2610, 1974.