

6. Б. С. Гришин, И. А. Тугорский, И. С. Юровская, Высокомолек. соед., *B19*, 387, 1977.
 7. Р. А. Small, J. Appl. Chem., *3*, 71, 1953.
 8. Справочник по химии полимеров, «Наукова думка», 1971.
 9. Р. С. Epstein, M. S. Plessel, J. Chem. Phys., *18*, 1505, 1950.

УДК 541.64:542.938

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛИАКРИЛАМИДА

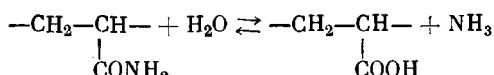
**Зильберман Е. Н., Старков А. А., Еремеев И. В.,
Траченко В. И., Колесников В. А.**

Недавно [1] был изучен гидролиз полиакрилонитрила (ПАН) при 170—210° в отсутствие кислот или оснований. Было найдено, что в этом процессе в отличие от гидролиза в присутствии указанных добавок на стадии превращения амидных групп в карбоксильные реакция является обратимой. Кроме того, оказалось, что гидролиз ПАН — автокаталитический процесс. В литературе нет данных о высокотемпературном гидролизе карбоцепных полiamидов в отсутствие сильных кислот или оснований. Предварительные опыты показали, что полиакриламид (ПАА), подобно ПАН, при температурах выше 160° с заметной скоростью подвергается гидролизу без специально добавленных реагентов. Представляло интерес количественно изучить этот процесс.

В работе использован ПАА с $[\eta]$ в 10%-ном водном растворе хлористого калия 1,15 дл/г. Методом потенциометрического титрования в ПАА не обнаружены карбоксильные группы. Полиакриловая кислота (ПАК) имела кинематическую вязкость в 0,5%-ном водном растворе 2,4 сст.

Гидролиз и амидирование ПАК проводили так же, как и в предыдущей работе [1]. Прямую и обратную реакцию проводили с 1,4 M растворами исходных реагентов. В расчетах кинетических констант учитывали влияние на концентрацию изменения удельных объемов растворов при нагревании. (На оси ординат рис. 1 отложены концентрации при температуре опыта.) О степени превращения реагентов судили по содержанию аммиака в реакционной смеси [1]. Специальными опытами показано, что количество определяемого аммиака соответствует количеству проагировавших функциональных групп в полимере.

Из рис. 1 видно, что кривые гидролиза при 170—210° характерны для процессов, протекающих с самоускорением, т. е. общая скорость гидролиза зависит в первую очередь от скоростей некatalитической и автокаталитической реакций. Независимыми опытами было показано, что автокаталитический характер реакции обусловлен образованием при гидролизе аммиака. В указанном интервале температур гидролиз прекращается по достижении 75—60%-ной степени конверсии. С другой стороны, по данным этого же рисунка, при нагревании водных растворов ПАК и аммиака (1:1) предельная конверсия карбоксильных групп в амидные группы равна 25—40%. Таким образом, скорость гидролиза ПАА определяется также кинетическими характеристиками обратной реакции



С целью количественного описания кинетики этого процесса определены кинетические порядки прямой некаталитической и обратной реакций по исходным реагентам при гидролизе ацетамида избытком воды. Найдено, что эти реакции имеют соответственно первый и второй порядок

док, а скорость катализитической реакции гидролиза прямо пропорциональна концентрации аммиака.

Основными предположениями, на основании которых нами предложено ниже приведенное кинетическое уравнение (1), были следующие: 1) константа скорости прямой некаталитической и обратной реакции в ходе гидролиза ПАА не меняется *; 2) константа скорости катализитической реакции, начиная с определенной степени превращения, превышающей нулевую, постепенно убывает и становится практически равной нулю в области, близкой к состоянию равновесия в системе. Второе предположение основано на том, что гидролиз ПАА в присутствии щелочи про-

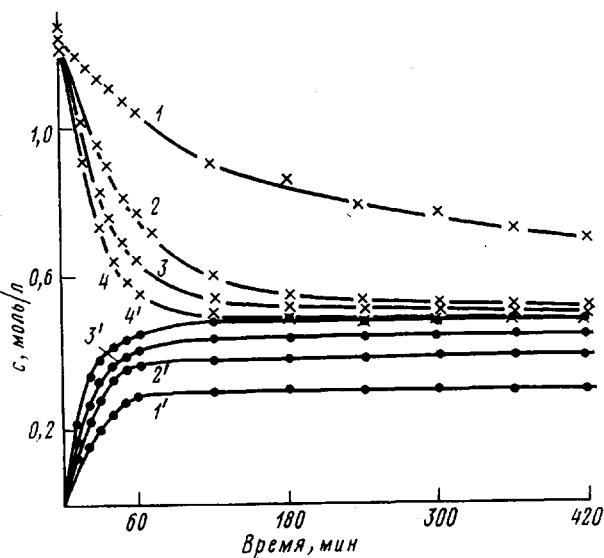


Рис. 1. Кинетические кривые гидролиза полиакриламида (1-4) и превращения полиакриловой кислоты с аммиаком (1'-4') при 170 (1, 1'), 190 (2, 2'), 200 (3, 3'), 210° (4, 4')

текает как необратимая реакция, которая из-за электростатического отталкивания между образующимися карбоксилатными полианионами и гидроксильными анионами прекращается по достижении предельных степеней превращения [3], зависящих от температуры [4]

$$w_r = -\frac{dA}{dt} = k_1^0[A] + \alpha k_1'([A_0] - [A])[A] - k_{-1}([A_0] - [A])^2, \quad (1)$$

где $[A_0]$, $[A]$ (моль/л) — начальная и текущая концентрации амидных звеньев, k_1^0 (мин^{-1}), k_1' ($\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$) и k_{-1} ($\text{л}/\text{моль}\cdot\text{мин}$) — эффективные константы скорости прямых некаталитической и катализитической реакций и обратной реакции; α — эмпирическая величина, характеризующая убывание константы скорости k_1' в ходе реакции.

Для нахождения значений констант уравнения (1) экспериментальные данные были обработаны на ЭВМ. Поиск констант проводили по алгоритму, предложенному в работе [5], из условий минимума суммы квадратичных отклонений расчетных и экспериментальных значений $([A_0] - [A])$. Величину α , характеризующую самозатухание катали-

* В литературе [2] описаны случаи гидролиза карбоцепных полизифиров, в которых также не проявляется эффект «соседа».

ческого процесса, аппроксимировали функцией

$$\alpha = \frac{1+a}{1+a \cdot \exp\{(1+a)b([A_0]-[A])\}}, \quad (2)$$

где a и b — константы.

Эта функция может быть получена вычитанием из единицы функции, используемой для описания автокаталитических процессов [6].

Найденные значения констант скоростей и коэффициентов уравнения (2) приведены в таблице. Согласно рис. 2, для температур 210, 200 и 190° величина α практически равна единице при степенях конверсии

Рис. 2. Значения коэффициента α , вычисленные по уравнению (2):
1 — 190, 2 — 200, 3 — 210°

Рис. 3. Зависимость скоростей гидролиза поликариламида и амидирования поликарболовой кислоты от степени превращения x :

точки — экспериментальные данные, сплошные линии — рассчитано по уравнению (1) с учетом (2): 1 — 210, 2 — 200, 3 — 190°

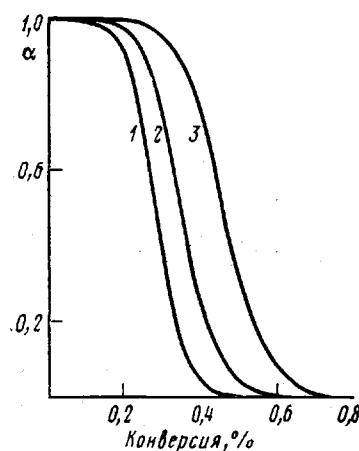


Рис. 2

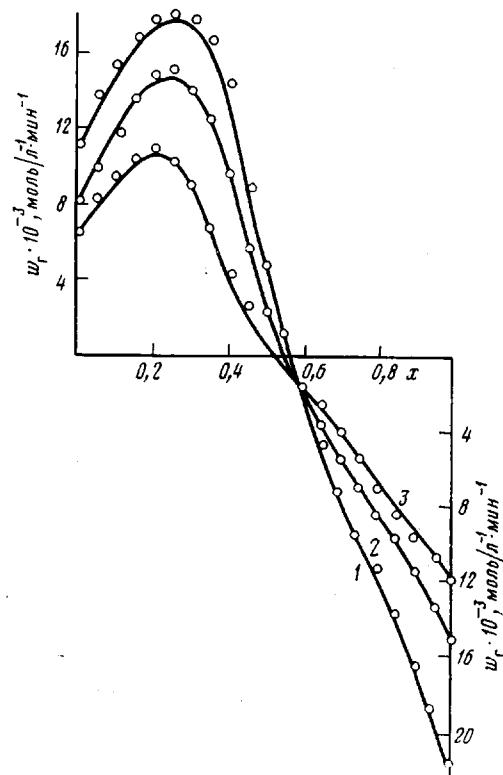


Рис. 3

до 0,20; 0,15; 0,10 и приближается к нулю при конверсиях больше 0,65; 0,55; 0,45 соответственно.

На рис. 3 нанесены кривые зависимости скоростей прямой и обратной реакций, рассчитанные по уравнению (1) с учетом изменения α в соответствии с уравнением (2), а также результаты опытов. Как видно из этого рисунка, предложенные уравнения описывают кинетику гидролиза и амидирования вполне удовлетворительно (максимальное отклонение расчетных точек от экспериментальных 8%), т. е. вышеупомянутые представления о гидролизе ПАА не противоречат экспериментальным данным. При этом совпадение вычисленных и экспериментальных данных для реакции амидирования ПАК (при α , близком к нулю) согласуется с предположением, что эффект соседних групп в прямой некаталитической и обратной реакциях отсутствует.

На основании данных таблицы в интервале температур 190—210° были вычислены значения параметров уравнения Аррениуса для нека-

Значения констант уравнений (1) и (2)

T, °C	$k_1^0 \cdot 10^3$, мин ⁻¹	$k_{-1} \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	$a \cdot 10^4$	b
		л/моль·мин	л/моль·мин		
190	5,40	8,30	25,10	4,90	22,00
200	6,75	10,37	36,28	3,10	14,17
210	9,15	15,13	41,38	1,29	16,26

талитической и катализитической (в начальной стадии) реакции гидролиза ПАА, а также для реакции амидирования ПАК.

Реакция	Предэкспонента	E, ккал/моль
Прямая некаталитическая k_1^0	$(1,78 \pm 0,26) \cdot 10^3$, мин ⁻¹	11,7 ± 1,2
Прямая катализитическая k_1'	$(4,74 \pm 0,49) \cdot 10^3$, л/моль·мин	11,1 ± 2,1
Обратная (амидирование) k_{-1}	$(1,56 \pm 0,35) \cdot 10^3$, л/моль·мин	13,3 ± 2,1

Значения констант равновесия оказались равными 1,8 (190°), 1,3 (200°) и 1,1 моль/л (210°).

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

Поступила в редакцию
11 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Э. Г. Померанцева, Высокомолек. соед., A19, 2714, 1977.
2. Н. А. Плато, А. Д. Литманович, О. В. Ноа, Макромолекулярные реакции, «Химия», 1977, стр. 186.
3. J. Moens, G. Smets, J. Polymer Sci., 23, 931, 1957.
4. Е. Н. Зильберман, А. А. Старков, Н. М. Гладышева, Высокомолек. соед., B18, 453, 1976.
5. Е. Н. Мизинов, Ф. Ф. Минчук, Е. Н. Зильберман, С. М. Данов, Р. В. Ефремов, Р. Ш. Френкель, Кинетика и катализ, 16, 528, 1975.
6. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974, стр. 283.

УДК 541.64:539.2

ПАРАМЕТРЫ МИКРОСТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Зильберман Е. Н.

Использование аппарата марковских цепей позволяет определить мгновенную функцию композиционного распределения продуктов сополимеризации [1]. Однако при изучении закономерностей сополимеризации и свойств сополимеров не меньший интерес представляют легко вычисляемые параметры, наглядно оценивающие характер распределения звеньев в макромолекулярной цепи. Что касается двойных сополимеров, то в качестве таких параметров широко применяются средние длины \bar{l}_1 и \bar{l}_2 блоков из одинаковых звеньев (среднее содержание звеньев в блоках, состоящих из одинаковых звеньев) [2] и параметр блочности, называемый также параметром Харвуда, R – число блоков из одинаковых звеньев, приходящихся на 100 звеньев сополимера [3]. Средние длины блоков и параметр блочности вычисляются по данным о содержании обоих мономеров M_1 и M_2 (моли) в исходной смеси и соответст-