

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson W. J., Caldwell J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 2. P. 211.
2. Jackson W. J., Caldwell J. R. // J. Appl. Polymer Sci. 1967. V. 11. № 2. P. 227.
3. Звонкова Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 538.
4. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 5. P. 957.
5. Maeda Y., Paul D. R. // J. Polymer Sci. B. 1987. V. 25. № 5. P. 981.
6. Козлов П. В., Папков С. И. // Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 224 с.
7. Штаркман Б. П. // Пластификация поливинилхлорида. М., 1975. 248 с.
8. Перепечко И. И. // Акустические методы исследования полимеров. М., 1973. 295 с.
9. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1757.
10. Салазкин С. Н., Рафиков С. Р., Толстиков Г. А., Золотухин М. Г. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
11. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. // Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 с.
12. Половинкина Г. М., Шамаева З. Г., Козлов В. Г., Сангалов Ю. А. Л., 1990. 11 с. – Деп. в ВИНТИ 6.02.90, № 656-В90.

Институт химии БНЦ УрО АН СССР

Поступила в редакцию
19.10.90

УДК 541(24+64):542.938

© 1991 г. Л. В. Шапиро, В. И. Луховицкий

О ВЛИЯНИИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА АКРИЛАМИДА НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ ПОЛИМЕРА

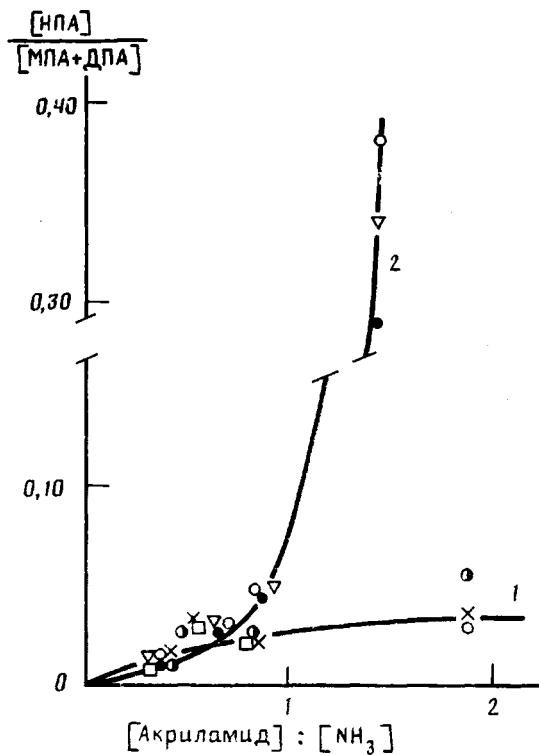
Рассмотрен вопрос о возможном влиянии на полимеризацию акриламида моно- и дизамещенных аминов, являющихся промежуточными продуктами в реакции образования нитрилтрипропионамида за счет щелочного гидролиза акриламида. Лимитирующей стадией образования нитрилтрипропионамида является первая стадия, следовательно, соотношение между продуктами последовательных реакций определяется исходным соотношением акриламида и щелочного агента. Сделан вывод о том, что при получении полиакриламида полимеризацией в концентрированных водных растворах в присутствии малых количеств щелочных агентов воздействием моно- и дизамещенных аминов на ММ полимера можно пренебречь.

Известно, что одним из способов предотвращения сшивания полимера в процессе полимеризации акриламида является введение в полимеризующуюся систему гидроксида натрия или аммиака, которые препятствуют образованию межмолекулярных имидных мостиков. Однако щелочные добавки оказывают одновременное побочное воздействие, снижая ММ полимера. Механизм такого воздействия щелочных добавок широко обсуждается в литературе, но единая точка зрения не выработана.

Ряд исследователей [1, 2] считают, что образующийся в результате щелочного гидролиза акриламида аммиак, взаимодействуя с акриламидом, дает нитрилтрипропионамид (НПА), который, будучи передатчиком цепи, снижает ММ полимера. Однако это предположение не было подкреплено кинетическими данными.

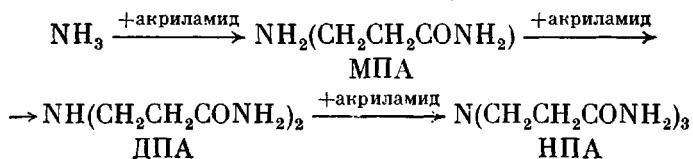
Наша предыдущая работа [3] была посвящена изучению кинетики образования НПА в полимеризующихся щелочных растворах акриламида (концентрированные растворы акриламида – 4,2 моль/дм³, невысокое содержание щелочных добавок – 1,8 мол. % к акриламиду аммиака или NaOH). Опубликованные в настоящей работе константы¹ скорости гидро-

¹ К сожалению, в работе [3] были неправильно указаны размерности констант: следует читать дм³/моль·с.



Зависимость доли НПА от общего количества пропионамидов, образующихся в аммиачном растворе акриламида. 1 – [акриламид]₀ = 2,8; [NH₃]₀ = 1,5–7,3 моль/дм³; 2 – [акриламид]₀ = 1,15–5,0 моль/дм³; [NH₃]₀ = 3,4

лиза акриламида и скорости образования НПА позволили рассчитать содержание НПА в полимеризующейся системе и оценить его возможное влияние на ММ полимера. Расчеты показали, что в ряде случаев, например при радиационном инициировании полимеризации, вклад НПА в снижение ММ пренебрежимо мал, хотя наблюдается ее явное снижение с повышением содержания щелочной добавки. Однако, поскольку процесс образования НПА представляет собой цепочку последовательных реакций, необходимо рассмотреть возможность участия в процессах передачи цепи промежуточных продуктов реакции образования НПА – моно- и ди-пропионамидов (МПА и ДПА соответственно);



Обсуждению такой возможности и посвящена настоящая статья.

Очевидно, что вклад МПА и ДПА в снижение ММ будет существенным в двух случаях: либо высокая (по сравнению с НПА) концентрация пропионамидов в растворе, либо их повышенная активность в радикальных реакциях. Проведенные нами потенциометрические исследования щелочных и аммиачных растворов акриламида (методики эксперимента и характеристики реагентов приведены в работе [3]) показали, что на кривых титрования кроме перегибов, обусловленных наличием NaOH, NH₃, акрилата натрия, наблюдается только один перегиб, причем в области значений pH, соответствующих НПА (известно, что кислотности разнозамещенных аминов отличаются друг от друга). Это дает основание считать, что в ус-

Величины констант скорости радикальных реакций некоторых аминов [5]

Амины	рН	k (дм ³ /моль·с) при взаимодействии с		
		сolvатированным электроном	OH [·]	O ⁻
Метиламин	10,5 11—12,5	— —	1,8·10 ⁹ (3,5±1,1)·10 ⁹	7,5·10 ⁹
Триметиламин	—	—	1,3·10 ¹⁰	—
Этиламин	—	—	1,3·10 ¹⁰	—
Триэтиламин	12	—	1,1·10 ¹⁰	2,4·10 ⁹
Этиламин	13,5	(1,0±0,1)·10 ⁸	— (7,3±1,5)·10 ⁹	(7,3±1,5)·10 ⁹
Пропиламин	— 13,5	— (1,1±0,1)·10 ⁸	7,3·10 ⁹ —	(8,2±1,8)·10 ⁹ —
<i>n</i> -Бутиламин	8—13	(1,1±0,1)·10 ⁸	(7,0±1,2)·10 ⁹	(1,1±0,3)·10 ¹⁰
<i>tert</i> -Бутиламин	12	1,1·10 ⁸	6,0·10 ⁹	—
Амиламин	13	(1,0±0,1)·10 ⁸	(7,6±1,3)·10 ⁹	(1,3±0,3)·10 ¹⁰
Пропионамид	— 5—6	(4,7±0,7)·10 ⁷ —	7,0·10 ⁸	—
N-Метилпропионамид	5—6	—	1,4·10 ⁹	—
2-Гидроксипропионамид	4,5—7	(1,9±0,2)·10 ⁸	(1,3±0,3)·10 ⁹	—
Акриламид	6,3—9 10,7—12	(2,5±0,6)·10 ¹⁰ (9,7±1,4)·10 ⁹	— (5,3±1,4)·10 ⁹	— (6,4±0,8)·10 ⁹

ловиях практически постоянной избыточной концентрации акриламида (как это имеет место при полимеризации) лимитирующей стадией в процессе образования НПА является первая стадия — образование МПА, а последующее присоединение двух молекул акриламида происходит быстро. В этом случае количество МПА и ДПА пренебрежимо мало по сравнению с НПА.

Этот вывод можно подтвердить, используя результаты Абрамовой, Зильбермана, Лис [4], занимавшихся разработкой способа синтеза НПА с высоким выходом. Ими получены данные о накоплении НПА и суммарных количеств МПА и ДПА в условиях, когда количества акриламида по отношению к аммиаку были соизмеримы или недостаточны для полного протекания реакции. Используя приведенные в работе [4] результаты, мы оценили отношения количеств акриламида, израсходованных на образование НПА и на образование суммарных количеств МПА и ДПА, при разных соотношениях исходных концентраций акриламида и аммиака. Полученные зависимости представлены на рисунке, из которого видно, что увеличение концентрации аммиака в растворе при постоянной концентрации акриламида приводит к уменьшению доли НПА в продуктах реакции, причем она невелика (кривая 1). Повышение содержания акриламида при постоянной концентрации аммиака (кривая 2) вызывает резкое увеличение доли НПА. Эти соотношения мало меняются по ходу реакции. Такой вид зависимости подтверждает вывод о том, что лимитирующей является первая стадия процесса — образование МПА. Последующие стадии проходят быстрее и полнота превращения зависит только от количества акриламида.

Следовательно, участие МПА и ДПА в реакциях передачи цепи и их вклад в снижение ММ могут быть сравнимы с влиянием НПА только в случае их существенно более высокой активности в радикальных реакциях. В таблице приведены литературные данные об активности ряда аминов, близких по строению к рассматриваемым нами соединениям, по отношению к первичным радикалам — продуктам радиолиза воды в условиях,

сходных с условиями полимеризации акриламида в щелочных водных растворах. Данные таблицы свидетельствуют о том, что активности моно-, дитризамещенных аминов находятся в пределах одного порядка. Активности аминов практически не зависят также от числа атомов углерода заместителя. В качестве характеристики взаимодействия с менее активными радикалами можно использовать константы Гамметта для взаимодействия с радикалом $C_6H_5CH_2^{\cdot}$: для $n\text{-N(CH}_3)_2$ $\sigma^0 = -0,44$, а для $n\text{-NH}_2$ $\sigma^0 = -0,38$ [6], которые также близки друг к другу.

Следовательно, поскольку МПА и ДПА по своей активности в radicalных реакциях не должны существенно отличаться от НПА, а их содержание в полимеризующихся щелочных растворах акриламида значительно ниже, они не могут оказывать сравнимого с НПА воздействия на ММ полимера. В связи с этим при рассмотрении воздействия щелочных добавок на ММ полиакриламида в условиях полимеризации при низких температурах и небольшой длительности процесса, видимо, нужно искать объяснения, не связанные с образованием пропионамидов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов В. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 2. С. 365.
2. Зильберман Е. Н., Абрамова Л. И., Лешин В. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1160.
3. Шапиро Л. В., Луховицкий В. И., Поликарпов В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 650.
4. Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Лис Л. М. // Хим. пром-сть. 1986. № 11. С. 15.
5. Пикаев А. К., Кабакчи С. А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. М., 1982.
6. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М., 1966.

Филиал научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
22.10.90

УДК 541(15+64):547.458.81

© 1991 г. К. Султанов

О СПЕКТРЕ ЭПР НАТИВНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, γ -ОБЛУЧЕННОЙ ПРИ 300 К

На основании анализа спектров ЭПР, полученных графическим сложением отдельных теоретически рассчитанных спектров, показано, что асимметричность спектра ЭПР γ -облученной при 300 К нативной целлюлозы обусловлена наложением дублета с $\Delta H_p = 1,2$ мТл на синглет с $\Delta H_u = -0,8$ мТл и триплет с $\Delta H_p = 2,5$ мТл со стороны меньших полей с разницей g -фактора на 0,0018. Проведена идентификация радикалов.

Спектры ЭПР γ -облученных при 300 К нативных препаратов целлюлозы асимметричны. По мнению одних исследователей, асимметрия спектра вызвана наложением сигналов, имеющих разные g -факторы [1], другие считают, что она обусловлена образованием радикалов только в доступных областях целлюлозы [2]. Хотя структура спектра ЭПР γ -облученных при 300 К препаратов целлюлозы рассмотрена достаточно полно [3–5], однако вопрос об асимметричности спектра и идентификации образующихся при этом радикалов пока окончательно не решен.

В экспериментах использовали хлопковую целлюлозу со степенью кристалличности 80 (нативная целлюлоза) и 40% (аморфизованная целлюлоза). Из образцов тщательно удаляли на высоковакуумной установке