

УДК 541(64+127)

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

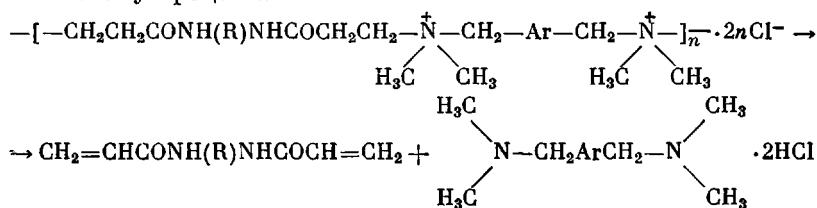
Рябенко В. В., Тимошенко Д. О., Варлан К. Е.,
Платонов В. А., Коровин В. Ю., Рандаревич С. Б.

Вискозиметрическим методом изучена кинетика гидролитической деструкции полиаммониевых солей, на основании которой предложен метод расчета их степени диссоциации в водных растворах в процессе разбавления. Показано влияние макромолекулярной природы и электростатической составляющей свободной энергии на гидролитическую устойчивость солей.

Перспективы использования водорастворимых полиаммониевых солей (ПАС) в медицине [1] предполагают синтез полимеров с ограниченной гидролитической устойчивостью, что позволяет прогнозировать их «жизнеспособность» в водных растворах и характеризовать конечные продукты метаболизма.

Цель настоящей работы — изучение кинетических закономерностей гидролитической деструкции водорастворимых ПАС в условиях их возможного применения, а также разработка метода количественной оценки степени диссоциации ПАС в водных растворах как важнейшей характеристики полиэлектролитов.

ПАС синтезировали по реакции Меншуткина, исходя из бис-хлорметиларенов и третичных диаминов на основе β -галогенациламидов [2]. Средне-численная ММ исследованных полимеров, определяемая методом турбидиметрического титрования [3, 4], лежит в пределах $6 \cdot 10^3 - 3,8 \cdot 10^4$. Конечные продукты гидролиза, полученные кипячением 1%-ного водного раствора ПАС и идентифицированные по $T_{\text{пл}}$, ИК- и УФ-спектрам, указывают на схему процесса



Характер ММР (рис. 1) до и после частичного гидролиза и линейная зависимость числа вязкости от количества зарядов в пределах исследуемых ММ (рис. 2) указывают на вероятностный характер течения процесса и позволяют исследовать кинетику гидролитической деструкции методом вискозиметрии (по изменению приведенной вязкости термостабилизированного 0,1%-ного водного раствора ПАС во времени). Вискозиметрические измерения проводили на вискозиметре ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм при термостатировании с точностью $\pm 0,05^\circ$. Кинетику гидролитической деструкции изучали в условиях псевдопервого порядка при pH 7. Кинетические параметры рассчитывали на ЭВМ ЕС-1022 с оптимизацией порядка и констант скорости¹ реакции по анализу кинетической

¹ Здесь и далее по тексту под константой скорости подразумевается константа скорости изменения приведенной вязкости.

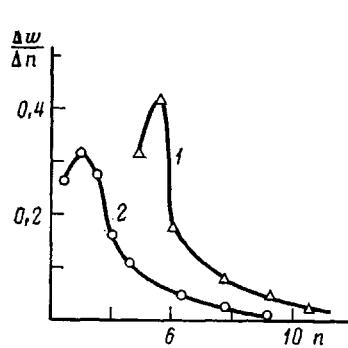


Рис. 1. Характер ММР для ПАС-1 до (1) и после гидролиза (2)

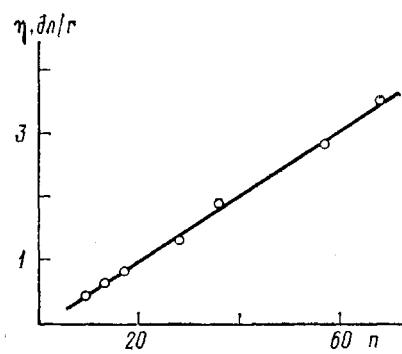


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости ПАС от n

кривой зависимости степени превращения $F = \frac{\eta_0 - \eta_t}{\eta_0 - \eta_\infty}$ от времени. Под η_∞ подразумевается приведенная вязкость исследуемого раствора ПАС при заданной температуре через 100 ч.

ПАС указанной структуры в водных растворах претерпевают гофманновское расщепление, отличительной особенностью которого является то, что оно протекает в нейтральной среде при 20–40° с достаточно высокими скоростями. Модельные соли не подвержены гидролитической деструкции даже при длительном кипячении, что указывает на существенную роль

Таблица 1

Кинетические параметры гидролитической деструкции ПАС структуры (1)

Полимер	R	Аг	$M \cdot 10^{-3}$	η , дЛ/г	T, K	Экспериментальные кинетические параметры		Кинетические параметры для реакции половинного порядка		$\ln A^*$
						$K \cdot 10^5$ (г-экв/л) $^{1-n}$ $\cdot c^{-1}$	порядок n	$K \cdot 10^5$ (г-экв/л) $^{0.5}$ $\cdot c^{-1}$	$E \cdot 10^{-4}$, Дж	
ПАС-1	$(CH_2)_6$		32,4	3,28	293	0,907	0,65	0,945	0,787	15,0
					298	0,909	0,82	0,956		
					303	1,430	1,0	1,370		
					308	3,370	0,5	4,590		
ПАС-2	$(CH_2)_6$		10,2	0,82	308	1,130	0,35	1,160	2,120	57,0
					310	1,320	0,61	1,440		
					313	3,110	0,71	3,600		
					315	4,800	0,85	5,220		
ПАС-3	$(CH_2)_6$		38,7	3,42	298	0,885	0,55	0,963	0,123	7,5
					303	0,921	0,39	1,030		
					308	0,985	0,79	1,110		
					313	1,080	0,87	1,210		
ПАС-4	$(CH_2)_6$		10,7	0,98	298	1,020	0,36	—	1,160	27,0
					300	1,180	0,55	1,310		
					303	1,360	0,41	1,540		
					308	3,640	0,92	3,760		
ПАС-5	(CH_2)		6,2	0,51	298	1,940	0,41	2,410	1,64	44,0
					300	2,330	0,50	3,050		
					301,5	3,540	0,56	4,390		
					303	4,680	0,57	6,080		

* Расчет проведен по экспериментально определенным кинетическим параметрам.

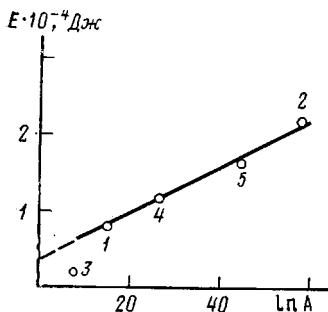


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость энергии активных центров E от $\ln A$. Точки отвечают образцам ПАС-1 (1), ПАС-2, (2), ПАС-3 (3), ПАС-4 (4) и ПАС-5 (5)

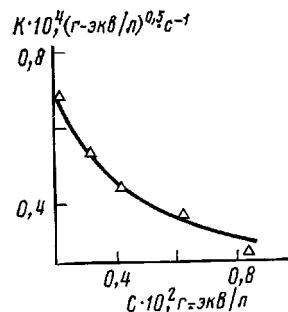


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость константы скорости K от c в гидролитической деструкции ПАС

макромолекулярной природы ПАС. Слабо выраженная чувствительность кинетических параметров к структурным изменениям цепи, вносимым мономерами (табл. 1), еще раз подчеркивает макромолекулярный характер процесса, который является общим для всех исследуемых ПАС. В то же время четко выраженное влияние ММ на активационные параметры реакции позволяет сделать предположение о превалирующей роли электростатической составляющей свободной энергии. Согласно работе [5], количество активных центров пропорционально, а их энергия обратно пропорциональна величине предэкспоненциального множителя. Полученные результаты хорошо согласуются с этим положением, и прямолинейная зависимость между энергией активации и предэкспонентой (компенсационный эффект) для данной серии свидетельствует в пользу однотипности гидролитического расщепления синтезированных ПАС (рис. 3, коэффициент корреляции 0,98).

Характерной особенностью кинетики является ее зависимость от степени диссоциации макромолекулы ПАС, что выражается в уменьшении константы скорости при увеличении концентрации полимера (рис. 4). Прибавление низкомолекулярного электролита KCl в количестве 0,2 моль/л приводит к полному торможению гидролитической деструкции. Дробный порядок реакции свидетельствует о стадийности процесса, протекание которого с учетом изложенного, возможно только по диссоциированным аммониевым группам. Зависимость доли диссоциированных центров от концентрации ПАС позволяет рассчитать константы скорости и активационные параметры деструкции, как реакции «половинного» порядка (табл. 1) и записать выражение для скорости в виде

$$V = K_1 c^{1/2} = K \alpha, \quad (2)$$

где $\alpha = 2 / (1 + \sqrt{1 + 4 K_{as} c})$ – степень диссоциации ПАС [6]; K_1 – константа скорости реакции половинного порядка; K – константа скорости первого порядка, характеризующая скорость гидролитической деструкции по диссоциированным аммониевым группам.

Таблица 2

Константы ассоциации, степени диссоциации и электростатическая составляющая свободной энергии для ПАС-1 и ионной пары $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$

$K \cdot 10^4$ (ПАС), с^{-1}	$c_{\text{ПАС}}$, г/дл	$c_{\text{ПАС}}$ или $c_{\text{соли}}$, (г-экв/л) $\cdot 10^2$	K_{as} (ПАС/соль), (г-экв/л) $^{-1}$	α (ПАС/соль)	$G_{\text{эл}}$ (ПАС/соль), Дж
0,891	0,20	0,817	26,132/1,343	0,8469/0,969	8,4/0,75
	0,15	0,613		0,8769/0,992	
	0,10	0,409		0,9113/0,995	
	0,075	0,306		0,9307/0,996	
	0,050	0,204		0,9980/0,997	

После подстановки выражения для α в уравнение (2) и соответствующих преобразований получим

$$1/K_1\bar{Vc} = K/K_1^2 - K_{as}/K \quad (3)$$

Данная зависимость позволяет рассчитать значения K , константы ассоциации и электростатической составляющей свободной энергии полииона [6]. Пример таких расчетов для образца ПАС-1 представлен в табл. 2. Здесь же представлены значения константы ассоциации и α для ионной пары тетраметиламмоний хлорида, рассчитанные на основании модели работы [7].

Используя данные табл. 2, можно оценить связывание противоиона полионом, а также изменение степени диссоциации макромолекулы ПАС при разбавлении. Практически полная диссоциация ПАС наблюдается уже при концентрации 0,05 г/дл, поэтому трудно согласиться с авторами работы [8], которые связывают появление полиэлектролитного максимума на концентрационной зависимости вязкости ($c_{PAC} = (1-3) \cdot 10^{-3}$ г/дл) с достижением максимальной степени ионизации. Наши результаты подтверждают концепцию «размывания» атмосферы противоионов вокруг полностью ионизированного поликатиона в процессе разбавления [9]. Свободная электростатическая энергия ассоциации противоиона с максимально ионизированным поликатионом близка по своему значению к энергии активации гидролитической деструкции и значительно превышает таковую для тетраметиламмонийхлорида. Низкие значения свободной электростатической энергии для мономерных аммониевых солей, вероятно, обусловливают их высокую гидролитическую устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jacquet B., Lang G., Malaval A. Пат. 2471997 Франция // РЖХим. 1982. № 10. 10C482П.
2. Светкин Ю. В., Рябенко В. В., Тимошенко Д. О. // Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. № 12. С. 1310.
3. Кравцов В. С., Бурмистр М. В. // Вопр. химии и хим. технологии. 1977. № 46. С. 31.
4. Рафиков С. Р., Будтоев В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 328.
5. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизм реакций. М., 1972. 534 с.
6. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 712.
7. Fuoss R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 19. P. 5059.
8. Jordan D. O., Kurucsev T. // Polymer. 1960. V. 1. № 2. P. 185.

Днепродзержинский индустриальный
институт

Поступила в редакцию
31.III.1986

Институт общей и неорганической
химии АН УССР

KINETICS OF HYDROLYTIC DEGRADATION OF POLYAMMONIUM SALTS

Ryabenko V. V., Timoshenko D. O., Varlan K. Ye., Platonov V. A.,
Korovin V. Yu., Randarevich S. B.

Summary

Kinetics of hydrolytic degradation of polyammonium salts has been studied by viscometry method. Basing on kinetic data the method of calculation of the degree of salts dissociation in aqueous solutions during dilution is proposed. The influence of the macromolecular nature and of the electrostatic component of the free energy on hydrolytic stability of polyammonium salts is shown.