

УДК 541(64+183.12):532.73

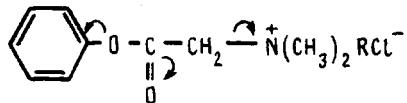
© 1991 г. В. В. Рябенко, Д. О. Тимошенко, А. Н. Дудка,
И. А. Усков

ИОНЕНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ РАСТВОРОВ

Предложен метод одностадийного синтеза ионенов на основе ПВС, исключающий образование гель-фракции. Это достигается путем использования активирующего действия аммониевых групп ацилирующего фрагмента эфиров галогенуксусных кислот, что позволяет отказаться от активации за счет уходящих групп. Установлена количественная зависимость приведенной вязкости от концентрации, удовлетворительно соблюдающаяся в широком концентрационном интервале, что приводит к достаточно строгому определению характеристической вязкости полионенов.

Реакционная способность мономеров, используемых в методе активированной поликонденсации, существенно зависит от электрофильтности заместителей уходящих групп [1, 2]. Ранее показана возможность эффективной активации эфиров карбоновых кислот аммониевой группой, которая находится у α -углеродного атома ацилирующего фрагмента по отношению к карбонильной группе, что позволяет использовать аммонио-ацетилфениловые эфиры (АФЭ) в качестве О-ацилирующих агентов [3].

Нами разработан метод синтеза ионенов на основе ПВС, включающий применение активированных АФЭ в аprotонных растворителях. В отличие от известных способов активации сложноэфирной группы введением электроноакцепторных заместителей уходящей группы используется активирующее действие аммониевой группы ацилирующего фрагмента



Это позволяет проводить процесс в одну стадию, исключить вероятность образования гель-фракции и использовать относительно доступный фенол взамен его дефицитных производных.

Модельные системы. Реакционную способность АФЭ оценивали по кинетическим параметрам реакции арил(диметиламмонио)ацетат хлорида с алифатическими спиртами в ДМСО (табл. 1). Скорость реакции значительно увеличивается в присутствии третичного амина (ТА), что характерно для процесса переэтерификации [4]. Причем рост эффективной константы скорости k_{eff} пропорционален увеличению концентрации ТА. При этом основность амина pK_a играет определяющую роль, но четкой корреляции между pK_a и k_{eff} нет. Так, k_{eff} для пиридина ($pK_a=5,21$) в 30 раз меньше, чем для ДМА ($pK_a=5,06$), что связано с различной гибридизацией азота в данных аминах [4]. По-видимому, в соответствии с работой [5], основной реакцией предшествует образование тетраэдрического интермедиата АФЭ и ТА, который в дальнейшем реагирует со спиртом с отщеплением фенола в виде комплекса с ТА по схеме

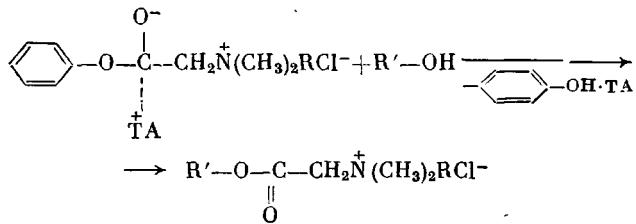


Таблица 1

Кинетические данные модельных систем
 $(c_{\text{спирта}} = c_{\text{АФЭ}} = 0,1 \text{ моль/л}, 60^\circ)$

Спирт	ТА *	(pK_a)	Соотношение спирт : АФЭ : ТА	$k_{\text{эф}} \cdot 10^3$, л/моль·с
Бутиловый	ДМБА	(9,03)	1 : 1 : 0	2,0 ± 0,1
			1 : 1 : 0,5	4,60 ± 0,40
			1 : 1 : 1	7,41 ± 0,31
			1 : 1 : 2	12,7 ± 0,5
ТЭА ДМА Пиридин	ТЭА	(10,87)	1 : 1 : 1	81,6 ± 5,3
	ДМА	(5,06)	1 : 1 : 1	0,61 ± 0,05
	Пиридин	(5,21)	1 : 1 : 1	0,025 ± 0,002
Дециловый Цетиловый	ДМБА ДМБА		1 : 1 : 1 1 : 1 : 1	6,74 ± 0,38 5,22 ± 0,18

* ДМБА — диметилбензиламин, ТЭА — триэтиламин, ДМА — диметиланилин.

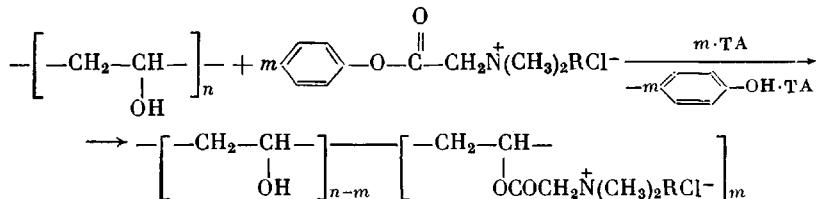
$k_{\text{эф}}$ описывается уравнением

$$k_{\text{эф}} = k_n + k_k [\text{ТА}], \quad (1)$$

где k_n — константа скорости в отсутствие ТА, л/моль·с; k_k — катализическая составляющая $k_{\text{эф}}$, л/моль·с; [ТА] — концентрация ТА, моль/л. Длина алкильного фрагмента спирта не оказывает заметного влияния на скорость процесса. Выход целевых продуктов ~85–90%.

Исходные вещества и растворители очищали по методике [6]. Синтез АФЭ и характеристика конечных продуктов модельных реакций описаны ранее [3]. О скорости реакции модельных систем судили по количеству выделяющегося фенола, определяемого спектрофотометрически [7].

Ацилирование промышленных образцов ПВС марки В с $M=4 \cdot 10^4$ проводили в DMAA при различных соотношениях реагирующих веществ по схеме



в соответствии со следующей методикой. 1 г ПВС предварительно растворяли в 100 см³ DMAA при перемешивании и температуре 60° в течение 20–30 мин. К полученному раствору последовательно прибавляли соответствующие количества АФЭ и ТА. Продолжительность реакции 1,5–2 ч. В начальный момент реакции из-за неполной растворимости АФЭ протекает гетерогенно, через 15–20 мин смесь гомогенизируется и в зависимости от соотношения реагирующих веществ образующаяся полиаммониевая соль (ПАС) либо выпадает в осадок, либо высаживается 30 см³ эфира. Осадок ПАС отфильтровывали, тщательно промывали ацетоном и сушили в вакууме при 40° до постоянного веса. Выход полимеров 70–84 %. Количество вводимых в ПВС ионогенных групп определяли соотношением реагентов и природой АФЭ (табл. 2).

Вискозиметрические измерения осуществляли на капиллярном вискозиметре

Таблица 2

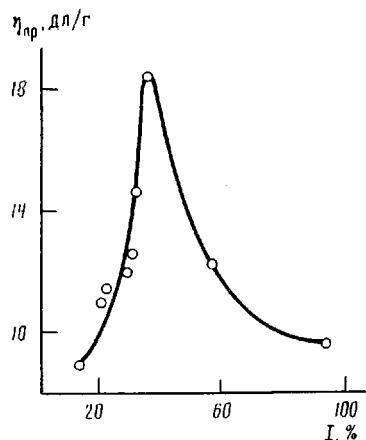
Полиаммониевые соли на основе ПВС
 $(\text{Время реакции 2 ч, температура } 60^\circ)$

R в ROH	Соотношение ПВС : АФЭ : ДМБА	Содержание ионогенных групп, мас. %
C ₆ H ₆	1 : 1 : 0,5	28,8
C ₆ H ₅	1 : 1 : 1	40,0
C ₆ H ₅	1 : 1 : 2	94,3
n-C ₄ H ₉	1 : 1 : 2	32,6
n-C ₆ H ₁₃	1 : 1 : 2	24,0
n-C ₈ H ₁₇	1 : 1 : 2	15,4

Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости образцов ПАС от I

($C_+ = 3,87 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $\begin{array}{c} / \\ N \\ \backslash \end{array}$)

$T=25^\circ$). Образцы ПАС получены реакцией ПВС с арил(диметиламмонио)ацетатхлоридом в присутствии ДМБА при различных соотношениях



ВПЖ-1 с диаметром капилляра 0,54 мм при $25 \pm 0,01^\circ$. Данные обрабатывали на ЭВМ ЕС-1032.

Предлагаемый метод синтеза ПАС на основе ПВС, на наш взгляд, выгодно отличается от известных методов, приведенных в работе [8].

Синтезированные ПАС являются типичными полизелектролитами и в водных растворах проявляют четко выраженный полизелектролитный эффект — приведенная вязкость сильно повышается с разбавлением, достигая максимума при концентрации около 0,005 г/дл. Увеличение количества ионогенных групп, вводимых в макромолекулярную цепь ПВС, приводит к повышению вязкости 0,1%-ных растворов. Однако это справедливо лишь до степени замещения порядка 40%, а затем вязкость понижается (рис. 1).

Экстремальная зависимость $\eta_{ap}=f(I)$, где I — степень замещения ОН-групп ПВС на ионогенные группы, указывает на два одновременно идущих процесса, направленных противоположно по отношению к их влиянию на гидродинамические свойства растворов. В области повышения вязкости с I происходит, как и следовало ожидать, разворачивание макроклубков в результате возрастающего растягивания одноименных фиксированных зарядов. Фактором, вызывающим в конечном счете понижение вязкости при $I > 40\%$, может выступать гидрофобно-гидрофильный баланс, изменение которого сопровождается вытеснением на периферию клубка гидрофобных фрагментов макромолекулы [9]. Но поскольку гидрофобный радикал (бензильная группа) непосредственно связан с ионогенной группой, их одновременное введение в цепь не приводит к значительному повышению гидрофобности и гидрофобных внутримолекулярных взаимодействий. По-видимому, здесь при сильном разворачивании макроклубка возрастающая жесткость макромолекулы уже не в состоянии обеспечить его непроницаемость. Не исключено, что в области экстремума наблюдается переход сферического (или эллипсоидального) клубка в более вытянутую форму, которая в дальнейшем приближается ко все более четко выраженной палочкообразной конформации. Повышение протекаемости клубка сопровождается прогрессивным уменьшением иммобилизованного растворителя и облегчением ориентации макромолекул в потоке. Результирующим действием таких превращений является существенное уменьшение вязкости системы.

Кривые $\eta_{ap}=f(c)$ для всех синтезированных ионенов имеют одинаковый вид, причем коэффициенты трансмиссии k_t во всем интервале концентраций, соответствующих критерию вязкости Дебая, практически постоянны (рис. 2). Это подтверждает справедливость приведенного представления об отсутствии скачкообразных качественных превращений макромолекулярных клубков ПАС при увеличении плотности заряда. Следовательно, основной причиной появления четко выраженного максимума вязкости при 40%-ном содержании ионогенных групп является наибольший объем набухшей макромолекулы.

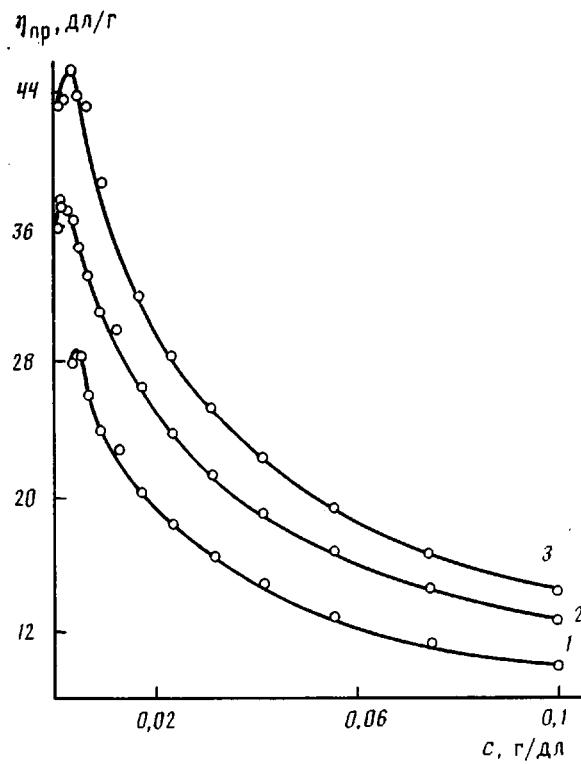


Рис. 2. Концентрационная зависимость приведенной вязкости образцов ПАС с различной I . 1 — $I=94,3\%$, $k_t=1,53$; 2 — $I=31,4\%$, $k_t=1,18$; 3 — $I=32,5\%$. k_t даны по отношению к кривой 3

Макромолекулы синтезированных ПАС имеют одинаковую среднюю длину, поскольку получены на основе одного и того же образца ПВС. Поэтому истинные значения характеристической вязкости $[\eta]$ для всех образцов ПАС должны следовать той же зависимости от плотности заряда, что и η_{sp} . В то же время нами охвачен весь интервал плотностей заряда макромолекул, что позволяет предположить существование общей для всех образцов ПАС концентрационной зависимости приведенной вязкости, близкой к экспоненциальной

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c^{-\alpha}, \quad (2)$$

где $[\eta]$ — мера эффективного объема макромолекулы при фиксированной концентрации ПАС, $\text{дл}/\text{г}$; α — коэффициент, учитывающий природу ПАС; c — концентрация ПАС, $\text{г}/\text{дл}$. Знак минус у коэффициента α учитывает аномальный характер концентрационной зависимости η_{sp} (полиэлектролитный эффект).

Логарифмируем уравнение (2)

$$\ln \eta_{sp} = \ln [\eta] - \alpha \ln c \quad (3)$$

и, используя формальный прием, запишем в виде

$$\ln \eta_{sp} = \ln [\eta] + 2\alpha \cdot \ln c^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Разложением $\ln c^{-\frac{1}{2}}$ с учетом первого члена степенного ряда и заменой $2\alpha=A$ получим

$$\ln \eta_{sp} = \ln [\eta] + A(c^{-\frac{1}{2}} - 1) \quad (5)$$

Как следует из полученных данных (табл. 3), значения $[\eta]$ всех ПАС имеют один порядок, причем зависимость $[\eta]=f(I)$ носит экстремальный характер с максимумом в области 35–40% замещения. Величина A для всех образцов практически постоянна и составляет $0,21 \pm 0,01$.

Таблица 3

Гидродинамические параметры водных растворов ПАС на основе ПВС

Степень замещения, мас.%	Уравнение (5)		Уравнение Либерти — Стивала	
	$[\eta]$, дл/г	A	$[\eta]$, дл/г	K
13,7	6,05	0,201	1,67	1,422
19,9	7,27	0,213	1,30	2,433
20,5	6,80	0,234	0,11	30,307
21,3	7,38	0,218	1,21	2,740
28,8	7,68	0,222	0,95	3,748
31,4	8,56	0,195	2,16	1,564
35,7	10,97	0,217	2,89	1,587
57,2	8,71	0,192	2,15	1,588
94,3	6,77	0,189	1,67	1,564

Аналогичные результаты по уравнению Либерти — Стивала

$$\eta_{\text{пп}} = [\eta] (1 + K c^{-\frac{1}{2}}) \quad (6)$$

приводят к большим (на порядок) различиям $[\eta]$ (табл. 3), причем не дают представления о каких-либо закономерностях изменения этой величины с изменением плотности заряда. Столь же сильны и отнюдь немонотонны изменения константы K ($K=5\pm 3$).

Эмпирическое уравнение (6) является производным из уравнения (5). Представим выражение (5) в виде

$$\eta_{\text{пп}} = [\eta] \cdot e^{A(c^{-\frac{1}{2}} - 1)} \quad (7)$$

и с учетом приближения $e^{A(c^{-\frac{1}{2}} - 1)} \approx 1 + A(c^{-\frac{1}{2}} - 1)$ получим

$$\eta_{\text{пп}} = [\eta] [1 + A(c^{-\frac{1}{2}} - 1)] \quad (8)$$

или

$$\eta_{\text{пп}} = [\eta] [1 + A c^{-\frac{1}{2}} (1 - c^{\frac{1}{2}})] \quad (9)$$

Примем $1 - c^{\frac{1}{2}} \approx 1$ при $c \rightarrow 0$ и получим выражение, аналогичное (5).

$$\eta_{\text{пп}} = [\eta] (1 + A c^{-\frac{1}{2}}) \quad (10)$$

Двойное приближение при переходе от уравнения (5) к (10) служит причиной неприменимости уравнения Либерти — Стивала к описанию наших данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кацарава Р. Д., Кунчулля Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. // Высоко-молек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 643.
2. Кацарава Р. Д., Харадзе Д. П., Авалишвили Л. М., Заалишвили М. М. // Высоко-молек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 3. С. 198.
3. Рябенко В. В., Дудка А. Н., Тимошенко Д. О., Светкин Ю. В. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 7. С. 1562.
4. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., 1973. 1055 с.
5. Гирин С. К., Швачкин Ю. П. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 2. С. 451.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. 542 с.
7. Сиггия С. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений. М., 1974. 463 с.
8. Коршак В. В., Штильман М. И. Полимеры в процессах иммобилизации и модификации природных соединений. М., 1984. 261 с.
9. Бектурев Е. А., Легкунец Р. Е. Ассоциация полимеров с малыми молекулами. Алма-Ата, 1983. 208 с.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
30.11.90

V. V. Ryabenko, D. O. Timoshenko, A. N. Dudka,
I. A. Uskov

**IONENES ON THE BASE OF POLYVINYL ALCOHOL
AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THEIR SOLUTIONS**

S u m m a r y

The method of the one-stage synthesis of ionenes on the base of PVA excluding the formation of the gel fraction by usage of the activation with ammonium groups of the acylating fragment of halogen-acetic esters is proposed. The quantitative dependence of the reduced viscosity on the concentration being valid in the wide concentration range is obtained resulting in the rather accurate determination of the intrinsic viscosity of polyionenes.