

УДК 678.744.72.: 547.333.3

В. В. Шибанов

Українська академія друкарства

ВЗАЄМОДІЯ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З АЛІФАТИЧНИМИ АМІНАМИ

Розглядаються полівініловий спирт та його кополімери з вінілацетатом, які при взаємодії з третинними аліфатичними амінами утворюють малорозчинні у воді гелі. Дослідження показують, що утворення цих структур зумовлене, насамперед, комплексоутворенням внаслідок водневих зв'язків.

Полівініловий спирт, третинні аміни, гель, водневі зв'язки

Полімерні матеріали, які виготовляються з полівінілового спирту (ПВС), мають різноманітні сфери науково-технічного та господарського застосування. Однією з галузей ефективного науково-технічного використання ПВС у поліграфії є фотополімеризаційноздатні композиції (ФПК) для фотополімерних друкарських форм (ФДФ) «Гідрофот» [2]. Для збільшення світлочутливості у ФПК додають третинні аліфатичні аміни [1]. Однак взаємодія полівінілового спирту з такими амінами є малодослідженою. Метою нашої роботи є вивчення взаємодії полівінілового спирту та третинних аліфатичних амінів у концентрованих водних розчинах і твердих полімерних плівках.

Досліджували полівініловий спирт ПВС 11/17, що містить 11–18 мас. ч. ацетатних груп. Для ІЧ-спектроскопічних досліджень використовували також полівініловий спирт ПВС 7/1, який містить 0,8–1,4 мас. ч. ацетатних груп і полівінілацетат бісерний марки ПВА Б (ТУ 6–05–1593–77). Вміст ацетатних груп у полімері визначали за ГОСТ 10779–78. Третинні аміни: диметиламіноетанол (ДМАЕ) з $T_{\text{кип.}} = 134\text{--}135\text{ }^\circ\text{C}/10^5\text{ Па}$ та триетиламін (ТЕА) з $T_{\text{кип.}} = 89\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}/10^5\text{ Па}$ очищали перегонкою. Диметиламіноетилметакрилат (ДМАЕМ) очищали перегонкою у вакуумі ($T_{\text{кип.}} = 85\text{--}87\text{ }^\circ\text{C}/1,9 \cdot 10^3\text{ Па}$). Третинні аміни вводили в кількості 70 мас. ч. у перерахунку на сухий полімер. Оцтову і метакрилову кислоти використовували кваліфікації «хч» без додаткової очистки. Тетраетиламоній йодид синтезували взаємодією етильйодиду з триетиламіном у сухому діетиловому етері з наступною кристалізацією солі з етанолу.

В'язкість водних розчинів полімера визначали віскозиметром Хеплера за температури 20 °С.

ІЧ-спектри композицій знімали на приладі ИКС-14А за кімнатної температури. Товщина плівок становить 5–10 мкм. Плівки готували поливом водних розчинів композицій ПВС на поліетилен з наступною сушкою в темному місці

за кімнатної температури протягом 10–12 годин. Композицію на полівінілацетатній основі готували розчиненням ПВА Б в етанолі з наступним уведенням аміну та 10 мас. ч. дистильованої води.

В'язкість і водневий показник 5 ± 30 % водних розчинів ПВС 11/17 за кімнатної температури не змінюються протягом 30 діб. Уведення у водний розчин ПВС третинних амінів супроводжується екзотермічним ефектом, що можна пояснити гідратацією амінів або їх взаємодією з молекулами полівінілового спирту. У випадку диметиламіноетилметакрилату, ймовірно, одночасно відбувається його гідроліз з утворенням диметиламіноетанолу і метакрилової кислоти [4]. Для водних розчинів ПВС, які містять амін, спостерігається різке зменшення водневого показника протягом перших 3–4 годин (рис. 1). Потім починається період постійної швидкості падіння рН, тривалість якого майже не залежить від початкової концентрації полівінілового спирту. Тривалість цього періоду за кімнатної температури в середньому становить 6–7 діб. В'язкість розчинів 20–30 % концентрації при цьому зростає більше, ніж удвічі порівняно з початковою. Як видно з рис. 2, у концентрованих водних розчинах полівінілового спирту (25 %) час гелеутворення зменшується зі зростанням концентрації диметиламіноетанолу. Зниження вмісту ацетатних груп з 16,2 до 9,6%, яке спостерігається, можна пояснити їх омиленням, що й супроводжується, мабуть, зменшенням водневого показника. Показовим є також те, що густина концентрованих розчинів ПВС, які містять амін, збільшується симбатно зі зростанням в'язкості, що свідчить про щільніше упакування молекул системи, найімовірніше хімічної взаємодії.

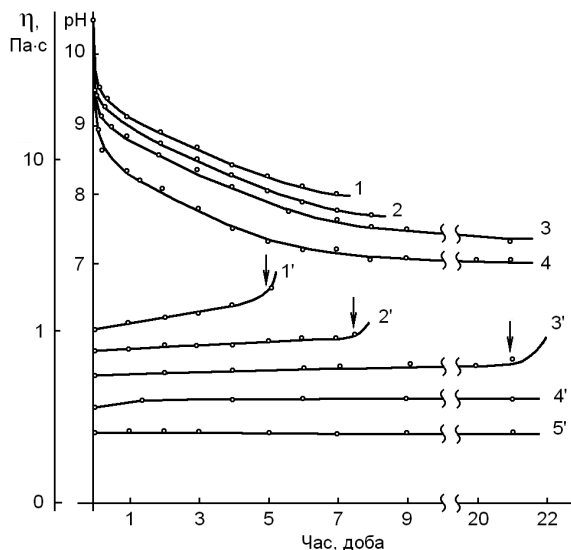


Рис. 1. Зміна в'язкості та водневого показника водних розчинів ПВС 11/17 в присутності ДМАЕМ у часі. Концентрація полімера (%): 1 — 30; 2 — 25; 3 — 20; 4 — 15; 5 — 10. Криві зі штрихом описують зміну в'язкості. Стрілки вказують на момент гелеутворення

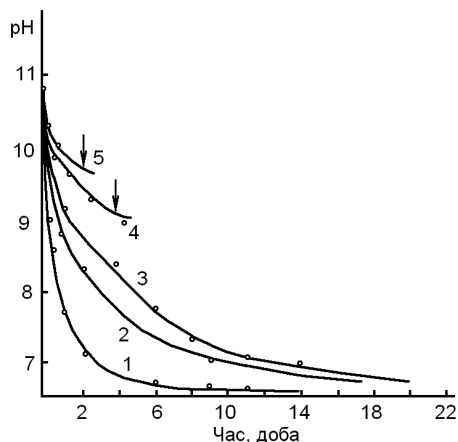


Рис. 2. Зміна водневого показника 25 % водного розчину ПВС 11/17 в присутності ДМАЕ. Концентрація ДМАЕ (г/моль): 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,10; 4 — 0,5; 5 — 1,0. Стрілки вказують на момент гелеутворення

Гелі, що утворюються внаслідок взаємодії ПВС з третинними амінами, розчиняються в теплій воді. Концентровані водні розчини ПВС, що містять третинні аміни, можна стабілізувати на термін до 30 діб, уводячи в них органічну кислоту в еквімолярній відносно аміну кількості. Водневий показник таких сумішей дорівнює 6,5–7,5. Уведення кислоти в кількостях, менших від еквімолярних, є малоєфективним, а більша кількість кислоти, порівняно з аміном, — дестабілізує розчин.

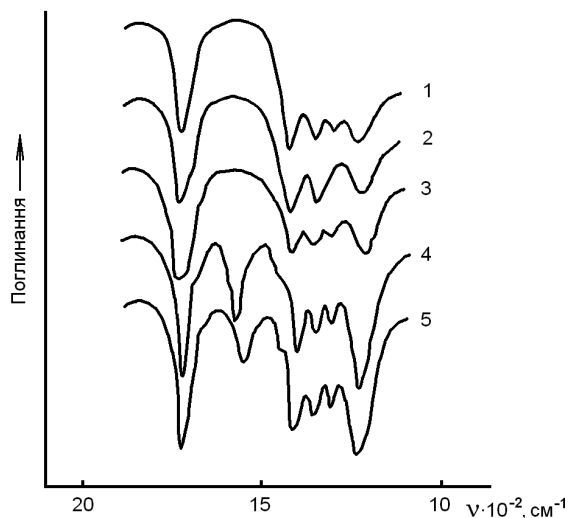


Рис. 3. ІЧ-спектри плівок ПВС 11/17, які містять домішки: 1 — йод + ТЕА; 2 — тетраетиламоній йодид; 3 — без домішок; 4 — ДМАЕ (через 10 діб); 5 — ДМАЕ (після поливу)

Як зображено на рис. 3, у плівках полівінілового спирту, які містять третинні аміни, з'являється характеристична смуга середньої інтенсивності в області 1560–1570 cm^{-1} . При зберіганні плівок протягом 5–10 діб за кімнатної температури для всіх досліджуваних амінів відбувається зміщення цієї характеристичної смуги в область 1590 cm^{-1} і зростання її інтенсивності в 2–3 рази. Появу цих смуг можна було б пояснити наявністю карбоксильних груп, які ідентифікуються за характеристичними смугами валентних коливань в області 1550–1650 cm^{-1} [3]. Однак плівки з полівінілового спирту, що додатково містять метакриловоу чи оцтову кислоту, характеризуються наявністю лише слабкої смуги в області 1546 cm^{-1} , яка не змінюється при зберіганні понад 10 діб. Уведення молекулярного йоду в систему полівінілового спирту — вода — третинний амін супроводжується повним зникненням валентних смуг в області 1550–1590 cm^{-1} . Кватернізовані третинні аміни, введені в розчин полівінілового спирту, наприклад, тетраетиламоній йодид, також не зумовлюють появи нових смуг поглинання в області 1550–1590 cm^{-1} . Можна допустити, що виникнення характеристичної смуги поглинання в області 1560 cm^{-1} для плівок ПВС, що містять третинний амін, зумовлене деформаційними коливаннями груп, які утворюються внаслідок міжмолекулярної взаємодії. Зміщення цієї смуги на 30 cm^{-1} у довгохвильову область та зростання її інтенсивності можна пояснити структурними змінами в полімерних плівках, видимим наслідком яких є також часткова або повна втрата розчинності у воді плівок ПВС, що містять третинний аліфатичний амін.

1. А. с. 540247 СССР МКИ G03 C 1/68 Фотополимеризующая композиция / В. В. Шибанов, А. А. Ратовская, Р. С. Вишнякова, Р. И. Белицкая, П. Е. Миляшкевич, О. А. Белицкий. — №2156648/04; заявл. 16.07.75; опубл. 25.12.76, Бюл. №47. 2. А. с. 855599 СССР МКИ G 03 C 1/68 Фотополимеризующая композиция / В. В. Шибанов, В. Д. Межов, Л. П. Раевская, С. Ф. Бабенкова, Е. В. Дроб, Р. И. Белицкая — № 2837469/23-04; заявл. 06.11.79; опубл. 15.08.81, Бюл. №30. 3. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил — М. : Мир, 1977. — с. 185. 4. Турян Я. И. Полярографическое исследование кинетики и механизма щелочного гидролиза аминокэфиров Л-ненасыщенных кислот / Я. И. Турян, Ф. К. Игнатъева, М. А. Коршунов // ЖОХ. — Т. 38, № 10. — с. 2405–2410.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Рассматриваются поливиниловый спирт и его сополимеры с винилацетатом, которые при взаимодействии с третичными алифатическими аминами образуют малорастворимые в воде гели. Исследования показывают, что образование этих структур обусловлено, прежде всего, комплексообразования за счет водородных связей.

INTERACTION OF POLYVINYL ALCOHOL WITH ALIPHATIC AMINES

Polyvinyl alcohol and its copolymers with vinyl acetate in the interaction with tertiary aliphatic amines form slightly soluble in water gels. Studies show that the formation of these structures is caused, first of all, complexation by hydrogen bonds.

Стаття надійшла 10.11.2014