

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УРАВНЕНИЯ МАРКА-ХАУВИНКА ДЛЯ ПОЛИДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАЗНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Р. В. ЕГОЯН, В. В. ГРИГОРЯН и Г. Э. САФАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 15 XI 1984

Определены вискозиметрические константы K и α в уравнении Марка-Хаувинка для определения молекулярных масс полидиметиламиноэтилметакрилата в растворителях: в воде, метаноле, ацетоне и диметилформамиде. На основании значений α и температурных градиентов вязкости растворов установлено, что вода является θ растворителем для этого полимера, а качество растворителей улучшается в приведенном ряду.

Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 5.

В литературе все чаще встречаются работы по исследованию полимеризации и сополимеризации диметил- и диэтиламиноэтилметакрилатов и их четвертичных солей. Немаловажную информацию могут дать макромолекулярные параметры полученных полимеров, в том числе характеристические вязкости, константы Хаггинса K' и средневязкостные молекулярные массы, полученные с использованием простого и быстрого метода вискозиметрии. Между тем, в литературе не известны значения констант K и α в уравнении Марка-Хаувинка для этих полимеров.

Целью настоящей работы было определение этих констант для полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ) в некоторых растворителях. Попытки дробного фракционирования ПДМАЭМ из ацетоновых или метанольных растворов, осаждением бензолом не увенчались успехом из-за довольно узкого ММР полимера и его большой склонности к структурированию при центрифугировании и сушке фракций. Исходя из этого синтезировались образцы полимера разных средних ММ, отличающихся более чем в 5 раз, которые были использованы без фракционирования.

Известно [1, 2], что характер ММР не влияет на значения α , но величина K , получения для нефракционированных образцов, несколько больше, чем для фракционированных. Применение интегральных нефракционированных образцов допустимо из-за отсутствия более приемлемого метода.

Средневесовые ММ \bar{M}_w образцов, определенные методом асимметрии светорассеяния, и характеристические вязкости $[\eta]$ в соответствующих растворителях—ацетоне, метаноле, ДМФ и воде—приведены в табл. 1.

На основании зависимостей $\lg [\eta] = f(\bar{M}_w)$ в вышеуказанных растворителях (рис. 1) рассчитаны значения K и α (табл. 2).

Как видно из приведенных значений α , водный раствор КС1 является θ растворителем для ПДМАЭМ. Действительно, с повышением температуры до 310 К полимер уже выпадает в осадок.

Таблица 1
Значения характеристических вязкостей ПДМАЭМ— $[\eta]$, дл/г, в разных растворителях в зависимости от \bar{M}_w при 293 К

Растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$				
	1,23	2,21	3,03	4,25	6,82
ДМФ	0,665	1,0	1,37	1,63	2,31
Ацетон	0,535	0,9	1,12	1,4	1,8
Метанол	1,03	1,5	1,67	2,0	2,75
Вода	0,315	0,4	0,51	0,60	0,70

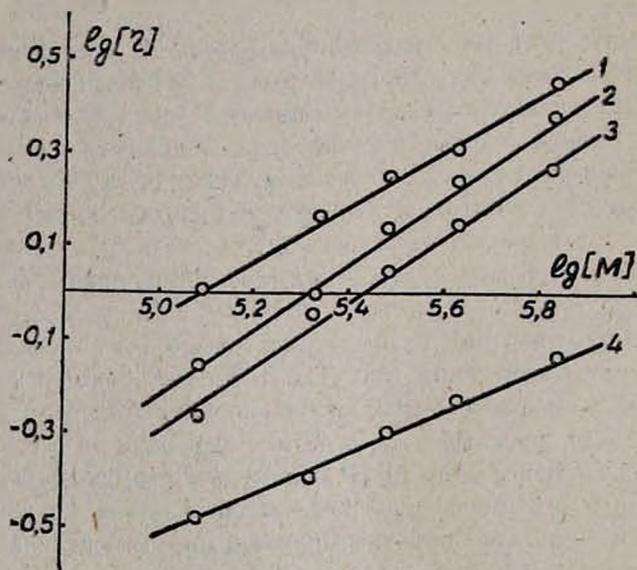


Рис. 1. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w для ПДМАЭМ в разных растворителях: 1—метанол, 2—ДМФ, 3—ацетон, 4—вода при 293°С.

Кроме того, судя по значениям α остальных растворителей, их термодинамическое «качество» улучшается в ряду вода < метанол < ацетон < ДМФ. Для подтверждения этого были определены также температурные градиенты вязкости полимерных растворов в исследованных растворителях в интервале 20° (в случае воды интервал был 10°, т. к. уже при 313К полимер осаждался). Известно [3, 4], что $\partial [\eta] / \partial t$, наибольшее для «плохих» растворителей и уменьшается с улучшением «качества» растворителя. Действительно, как видно из рис. 2, величина этого параметра уменьшается в ряду вода > метанол > ацетон > ДМФ антибатно качеству растворителя.

Таблица 2

Значения констант K и a для ПДМАЭМ в разных растворителях при 293 К

Вискозиметрические константы	Растворитель			
	ДМФ	ацетон	метанол	вода*
$K \cdot 10^4$	1,29	1,24	12,9	9,13
a	0,73	0,72	0,57	0,50

* Для подавления полиэлектролитного эффекта набухания макромолекул полимера в воде изотонное разбавление проводилось 0,27 моль/л водным раствором KCl.

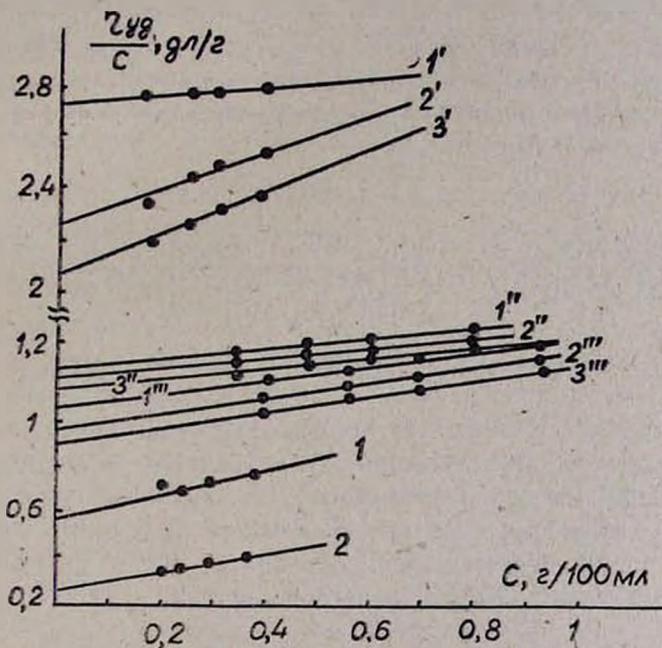


Рис. 2. Температурная зависимость $\eta_{уд}/c = f(c)$ ПДМАЭМ в метаноле (1', 2', 3'), ДМФ (1'', 2'', 3'') и ацетоне (1''', 2''', 3''') при 293 К (1', 1'', 1'''), 303 К (2', 2'', 2''') и 313 К (3', 3'', 3'''), в воде при 293 К (1), 303 К (2).

Экспериментальная часть

Образцы ПДМАЭМ разных средних ММ синтезировались в ацетоновых и разных по содержанию воды водно-ацетоновых растворах, при иницировании динитрилом азонизомасляной кислоты согласно [5]. Полученные полимеры по 2 раза переосаждались из исходной реакционной среды и исследуемого растворителя горячей водой при ~ 330 К без промежуточной и окончательной сушки осадка. Концентрации полимерных растворов определялись по сухому осадку.

Рассеяние света растворами полимера измерялось на фотогонио-
ферузиометре «Sofica» при длине волны 546 мкм методом асимметрии
светорассеяния. Инкременты показателей преломления dn/dc опре-
делялись рефрактометром ИРФ-23. Вязкости растворов определялись
вискозиметром «Уббелоде» с постоянным градиентом скорости сдвига.
Растворы термостатировались с точностью $\pm 0,05^\circ$.

**SԱՐԲԵՐ ԼՈՒԾԻՉՆԵՐՈՒՄ ՄԱՐԿԻ-ՀԱՈՒՎԻՆԿԻ ՀԱՎԱՍԱՐՄԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՊՈԼԻԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈԷԹԻԼՄԵԹԱԿՐԻԼԱՏԻ ՀԱՄԱՐ**

Ռ. Վ. ԵՂՈՅԱՆ, Վ. Վ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Է. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Պոլիդիմեթիլամինոէթիլմեթիլմեթակրիլատի համար որոշվել են Մարկի-
Հաուվինկի հավասարման K և L հաստատունները ջրային, մեթանոլային, ացե-
տոնային և դիմեթիլֆորմամիդային լուծիչներում α -ի և մածուցիկության
չերմաստիճանային գրադիենտի արժեքներից պարզված է, որ ջուրը հանդիսա-
նում է θ լուծիչ նշված պոլիմերի համար, իսկ լուծիչների նշված շարքում մեծա-
նում է լուծողունակությունը:

**DETERMINATION OF THE CONSTANTS OF MARK—HAWINK
EQUATION FOR POLYDIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE
IN VARIOUS SOLVENTS**

R. V. EGHYAN, V. V. GRIGORIAN and G. E. SAFARIAN

The constants K and L in the Mark—Hawink equation have been
determined for polydimethylaminoethylmethacrylate in solvents such as:
water, methanol, acetone, and dimethylformamide. It has been made
clear from L and temperature gradient values of viscosity that water is
a θ solvent for the polymer mentioned above, while the solvent ability
increases in the series water,, dimethylformamide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. P. Frank, J. W. Breitenbach, *Monatsh*, 81, 570 (1950); *J. Polimer Sci.*, 81, 609 (1951).
2. D. C. Repper, *J. Polimer. Sci.*, 7, 347 (1951).
3. L. H. Cragg, R. H. Sones, *J. Polimer Sci.*, 9, 588 (1952).
4. H. Staudinger, H. Hellfritz, *Makromol. Chem.*, 7, 275 (1952).
5. Ր. Վ. Եղոյան, Լ. Մ. Գալստյան, Ն. Մ. Բեյլերյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 32, 520 (1979).