

ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛАМИ-
НОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В НЕКОТОРЫХ
ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. В. ГРИГОРЯН и Р. В. ЕГОЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 VII 1995

Ранее нами исследовалась радикальная полимеризация диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в разных индивидуальных растворителях и их смесях с водой, а также влияние этих сред на кинетику полимеризации указанного мономера и молекулярные массы полученного полимера [1]. Явно выраженный дифильный характер ДМАЭМ и его полимера, а также полиэлектролитное поведение полидиметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ) позволяли объяснить полученные кинетические закономерности в разных средах разными конформациями растущих макрорадикалов, особенно в водно-органических смесях, где на сольватационные эффекты накладываются электростатические [2].

Для подтверждения выдвинутых точек зрения и обоснований мы сочли необходимым провести подробное исследование гидродинамического поведения ПДМАЭМ в вышеуказанных средах полимеризации. Полученные результаты могли иметь самостоятельное значение как вклад в область гидродинамики дифильных макромолекул в смешанных бинарных растворителях.

Исследованные образцы ПДМАЭМ были получены полимеризацией ДМАЭМ, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) при $[ДМАЭМ] = 4,5 \text{ моль/л}$, $[ДАК] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$,

$t = 50^{\circ}\text{C}$, в метаноле [3]. Полимер осаждали в горячей воде при $t = 70^{\circ}\text{C}$, высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Вязкости растворов ПДМАЭМ измерялись в шести растворителях: метаноле, этаноле, формамиде (ФА), диметилформамиде (ДМФА), тетрагидрофуране (ТГФ) и диоксане, а для смешенных сред — в смесях воды с ДМФА, ФА и ТГФ.

Для растворов полимеров в указанных индивидуальных растворителях зависимость $\eta_{\text{вн}}/c = f(c)$ прямолинейна, что позволило определить характеристические вязкости $[\eta]$, значения которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения характеристических вязкостей одного образца ПДМАЭМ в разных органических растворителях

Растворитель	Метанол	Этанол	ФА	ДМФА	Диоксан	ТГФ
$[\eta]$, дл/г	2,21	1,76	1,30	1,0	0,67	0,60

Как видно из таблицы, термодинамические качества указанных растворителей ухудшаются слева направо. Типичная для полиэлектролитов нелинейная зависимость $\eta_{\text{вн}}/c = f(c)$ характерна не только для водных, но и водно-органических растворов полимера (рис. 1). Однако эта зависимость выпрямляется при иононном разбавлении 2% раствором KCl, что позволило однозначно определить значение $[\eta] = 0,15 \text{ дл/г}$ в воде и $0,55 \text{ дл/г}$ в смеси вода:ДМФА = 1:1. Таким образом, с точки зрения взаимодействия с макромолекулами ПДМАЭМ вода является худшим в

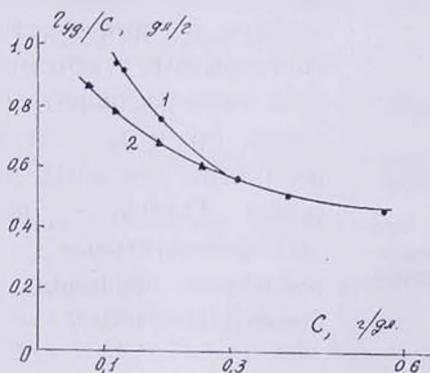


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости и ПДМАЭМ от его концентрации в воде (1) и в смеси вода: ДМФА = 1:1 (2).

ряду рассмотренных растворителей. Другим характерным для полиэлектролитов фактом является подчинение водных растворов ПДМАЭМ эмпирической зависимости Фуосса-Штрауса [4,5] $\eta_{\text{вн}}/c = A/1 + B\sqrt{C}$ (рис. 2). Из этой зависимости была определена характеристическая вязкость для ионизированных молекул ПДМАЭМ в воде — $[\eta] = 2,8$. При сравнении со

значением $[\eta] = 0,15$ видно, что размеры ионизированных частиц более чем в 18 раз превосходят размеры компактных ионизированных клубков, что свидетельствует о существенном влиянии ионной силы на конформацию макромолекул.

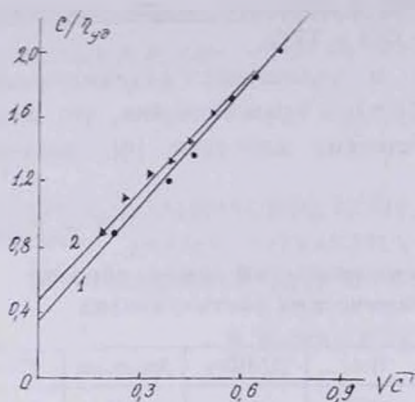


Рис.2. Зависимость $C/[\eta]$ от $\sqrt{C}$ ПДМАЭМ в воде (1) и в смеси вода: ДМФА = 1:1 (2).

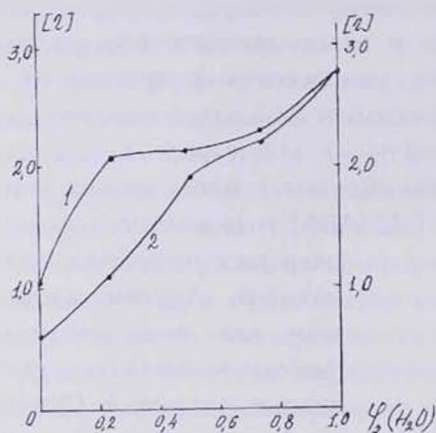


Рис.3. Зависимость характеристической вязкости ПДМАЭМ от объемной доли воды в ДМФА (1) и ТГФ (2).

Изучалась также зависимость $[\eta]$ ПДМАЭМ от объемной доли воды (ϕ_2) в органических растворителях — ДМФА и ТГФ. Экспериментальные данные приведены на рис.3.

Как видно из рисунка, в обеих смешанных водно-органических средах рассмотренная зависимость не прямолинейна, в то время как по закону аддитивности эта зависимость должна быть монотонно прямолинейной согласно уравнению:

$$[\eta]_{\text{ал}} = [\eta]_1 \phi_1 + [\eta]_2 \phi_2$$

где $[\eta]_1$ и ϕ_1 — характеристическая вязкость полимера в органическом растворителе и объемная доля этого растворителя в смеси, $[\eta]_2$ и ϕ_2 — те же параметры для воды. Для среды ДМФА — вода экспериментальные и расчетные значения $[\eta]$ приведены в табл.2.

**Экспериментальные и расчетные значения характеристических
вязкостей для ПДМАЭМ в ДМФА от объемной доли воды
при $t = 25^{\circ}\text{C}$**

φ_2	0	0,25	0,50	0,75	1,0
$[\eta]_{\text{эк}}$	1,03	2,12	2,13	2,4	2,8
$[\eta]_{\text{ад}}$	1,03	0,788	0,537	0,287	0,15
$\Delta[\eta]$	0	1,332	1,6	1,113	1,65

Как видно из табл.2, экзальтация экспериментальных значений по сравнению с расчетными значительна. Такая же разница наблюдается и в среде ТГФ-вода.

Учитывая вышеприведенные данные вязкости ПДМАЭМ в органических растворителях и в воде, а также факт наличия полиэлектролитных эффектов в воде (одновременно являющейся намного худшим растворителем, чем ДМФА и ТГФ), наблюдаемые экспериментальные точки на зависимостях $[\eta] = f(\varphi_2)$ можно объяснить следующим образом. При изоионном разбавлении (в присутствии 2% KCl), когда сохраняется постоянный объем противоионного облака в водно-органических средах, вода ведет себя как термодинамически плохой растворитель ($[\eta]_{\text{полимера}} = 0,15$). В отсутствие KCl при разбавлении чистой водой наблюдается полиэлектролитное набухание макромолекул и значительное повышение $[\eta]$ по сравнению с аддитивным значением. Подобное увеличение $[\eta]$ продолжается до максимально возможного набухания макромолекул, что соответствует вязкости ПДМАЭМ в чистой воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоян Р.В., Григорян В.В., Бейлерян Н.М. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №1, с.93.
2. Егоян Р.В., Галстян Л.М., Бейлерян Н.М. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №7, с.520.
3. Григорян В.В., Егоян Р.В. — ВМС, 1986, т.28, №8, с.566.
4. Fuoss R.M., Strauss U.P. — J. Polymer Sci., 1948, v.3, 246, p.602.
5. Fuoss R.M. — Disc. Faraday Soc., 1951, v.11, p.125.