

полимерной цепи при удлинении боковых цепей. Эти изменения характеризуются уменьшением числа свернутых конформаций в полимерах гребнеобразной структуры ряда ПМА-*n*. Удлинение боковой цепи уменьшает конформационную стабильность макромолекул в исследованных растворителях, что проявляется в более резкой температурной зависимости корреляционного параметра *g* и влиянии на эту величину термодинамического качества растворителя.

Однако необходимо отметить, что в данном исследовании мы рассмотрели изменение ТКДМ в одинаковом ряду растворителей, термодинамическое качество которых может меняться с ростом длины боковой цепи в ряду ПМА-*n*. Учет этого обстоятельства является необходимым этапом для нахождения и использования иных растворителей с близкими параметрами термодинамического взаимодействия в ряду гребнеобразных полимеров с целью выявления конформационных особенностей их поведения.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
29 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Колбина, И. И. Константинов, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., А11, 2528, 1969.
2. В. П. Шibaев, Р. В. Тальрозе, В. А. Касакин, Е. А. Терентьева, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А17, 124, 1975.
3. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., А17, 586, 1975.
4. Т. М. Бурштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
5. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
6. В. П. Шibaев, В. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А12, 140, 1970.
7. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А12, 1315, 1970.
8. С. Sutton, J. E. Mark, J. Chem. Phys., 54, 501, 1971.
9. J. E. Mark, J. Chem. Phys., 56, 451, 1972.
10. J. E. Mark, J. Chem. Phys., 56, 458, 1972.
11. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А11, 2537, 1969.
12. Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., А12, 1315, 1970.

УДК 541.64:547.391

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ АНИОНИТОВ НА ОСНОВЕ $\beta$ -АМИНОЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

**В. В. Коршак, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко,  
И. Г. Страховская, Н. Б. Ковалева**

В продолжение работ по синтезу и исследованию водорастворимых анионитов, применяемых в качестве флокулянтов [1, 2], в настоящей работе исследованы водорастворимые полиэлектролиты, полученные N-алкилированием поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата и поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата диметилсульфатом (ДМС) и метиловым эфиром *n*-толуолсульфокислоты (МЭТСК).

**Исходные вещества.**  $\beta$ -Диэтиламиноэтилметакрилат дважды перегоняли, т. кип. 89°/9 тор,  $n_D^{20}$  1,4443,  $d_4^{20}$  0,9206. 1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат дважды перегоняли, т. кип. 96°/7 тор,  $n_D^{20}$  1,4478,  $d_4^{20}$  0,9239.

ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из водного раствора этилового спирта. Органические растворители (бензол, гептан) — марки х.ч. ДМС дважды перегоняли; МЭТСК дважды перекристаллизовывали из смеси этиловый спирт — петролейный эфир (объемное соотношение 3 : 2).

Синтез полимеров проводили по методике [1]. Для получения водорастворимых анионитов вязкий раствор полимера разбавляли в два раза растворителем, в котором проводили полимеризацию. В том же растворителе готовили 50%-ный раствор алкилирующих агентов ДМС или МЭТСК и по каплям при постоянном перемешивании добавляли его в охлажденный до 5–10° раствор полимера. Затем реакционную смесь постепенно нагревали до 70° и выдерживали при этой температуре в течение 8 час.

По окончании реакции алкилированный полимер измельчали, промывали несколько раз гептаном и высушивали в вакууме при 40°. Степень алкилирования определяли по данным элементного анализа и подтверждали потенциометрическим титрованием третичного атома азота в неалкилированных звеньях исследуемых анионитов, для чего точную навеску полимера титровали 0,1 н. HCl.

Синтез мономерной соли 1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата осуществляли алкилированием МЭТСК в среде бензола и атмосфере аргона. Реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение недели. Мономерную соль промывали гептаном, отфильтровывали на стеклянном фильтре и сушили в вакууме при комнатной температуре. Полученная соль представляет собой порошок белого цвета, растворимый в воде; т. пл. 175°.

Найдено, %: S 9,02; N 4,69. Вычислено, %: S 9,81; N 4,56.

Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие двойных связей в полученной соли (1650  $см^{-1}$ ) и сложной группировки (1720  $см^{-1}$ ). Вязкость полученных анионитов определяли в вискозиметре Уббелюде в 0,1 н. NaCl при 20°.

Измерение электропроводности водных растворов полиэлектролитов проводили на кондуктометре ОК-102 с использованием колоколообразного платинового электрода при 20°. Вычисления проводили с поправкой на электропроводность воды.

Спектроскопические исследования выполняли на спектрофотометре СФД-2 в области длин волн 220–330  $нм$ .

Так как на флокулирующую способность полиэлектролитов оказывает влияние величина заряда макромолекулы, то водорастворимые аниониты, используемые как флокулянты, получали с различной плотностью заряда вдоль цепи макромолекулы, т. е. с различной степенью алкилирования полимера. Для этого исходный полимер и алкилирующий агент брали в различных мольных соотношениях, тем самым варьируя степень алкилирования полимера от 15 до 90%. Характеристика полученных полиэлектролитов представлена в таблице. Как видно из таблицы, емкость анионитов составляет 0,7–4,0  $мг-экв/г$ . Все полученные полиэлектролиты представляют собой порошки белого или светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде.

Концентрационные зависимости приведенной вязкости исследуемых водорастворимых анионитов в 0,1 н. NaCl носят линейный характер

Свойства водорастворимых анионитов

Исходный полимер	Алкилирующий агент	Свойства полиэлектролита			
		Найдено, %		Емкость E, $мг-экв/г$	Степень алкилирования, %
		S	N		
Поли-β-диэтиламино-этилметакрилат	МЭТСК	2,27	6,26	0,7	16,0
		4,33	5,65	1,4	34,2
		5,95	4,71	1,9	53,8
		6,38	4,65	2,3	68,7
		7,53	3,98	2,4	77,9
	ДМС	2,93	7,13	0,9	19,1
		4,84	6,42	1,6	34,8
		6,81	5,74	2,1	54,0
		9,40	5,12	2,9	86,6
		9,76	4,96	3,1	92,3
Поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат	МЭТСК	5,08	8,4	1,6	21,4
		6,98	7,62	2,2	38,7
		8,74	5,95	2,8	57,9
		9,87	5,56	3,0	77,5
		10,31	4,91	3,2	82,5
	ДМС	3,10	9,57	1,0	12,0
		8,90	8,20	2,3	45,8
		10,51	7,17	3,4	60,7
		12,24	6,32	3,8	78,5
		12,80	5,82	4,0	85,4

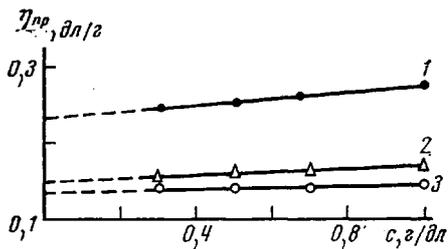


Рис. 1

Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата, алкилированного МЭТСК.  $[\eta]$  исходного поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата,  $\text{dl/g}$ :

1 — 0,25; 2 — 0,17; 3 — 0,15



Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  полиэлектролитов от степени алкилирования:

1, 2 — поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилат с  $[\eta]=0,25 \text{ dl/g}$ , алкилированный МЭТСК (1) и ДМС (2); 3 — поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат с  $[\eta]=0,21 \text{ dl/g}$ , алкилированный ДМС

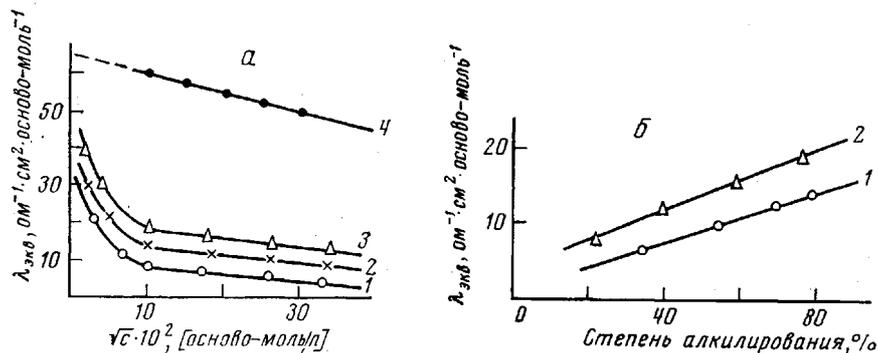


Рис. 3. Зависимость  $\lambda_{экв}$  от  $\sqrt{c}$  (а) и от степени алкилирования (б)

а: поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат, алкилированный МЭТСК, степень алкилирования: 1 — 22, 2 — 39, 3 — 58%; 4 — мономерная соль 1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата алкилированного МЭТСК; б: 1 — поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилат, 2 — поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилат, алкилированные МЭТСК

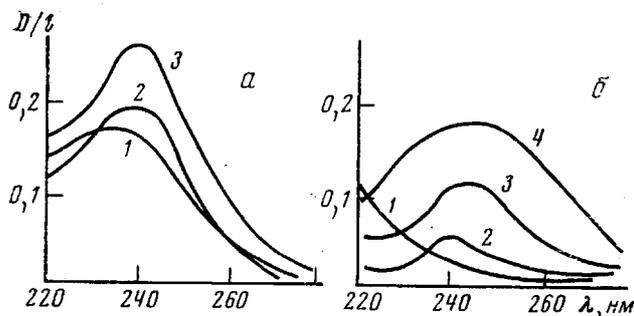


Рис. 4. УФ-спектры поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата, алкилированного МЭТСК (а) и ДМС (б)

Степень алкилирования, %: а: 1 — 34, 2 — 54, 3 — 69; б: 1 — 0, 2 — 35, 3 — 54, 4 — 87

(рис. 1), при этом их характеристическая вязкость зависит от молекулярного веса неалкилированного полимера. Оказалось, что зависимость  $[\eta]$  от степени алкилирования носит слабо выраженный экстремальный характер (рис. 2). Кондуктометрические измерения водных растворов полиэлектролитов показали, что концентрационные зависимости эквивалентной электропроводности являются типичными для полиэлектролитов (рис. 3, а).

Значения  $\lambda_{\infty}$  для поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата были определены с помощью эмпирического уравнения Латтея [3]. Ниже приведены значения  $\lambda_{\infty}$  поли-1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата, алкилированного МЭТСК.

Степень алкилирования, %	22	39	58
$\lambda_{\infty}$ , $ом^{-1} \cdot см^2$	42	45	50

Для сравнения определена электропроводность мономерной соли, полученной взаимодействием 1,3-бис-(диметиламин)изопропилметакрилата и МЭТСК. Зависимость  $\lambda_{\text{энтв}}$  от  $\sqrt{c}$  носит линейный характер (рис. 3, а, кривая 4), предельное значение  $\lambda_{\infty} = 65 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ . Из приведенных данных видно, что электропроводность полимерных солей четвертичного аммониевого основания несколько ниже, чем электропроводность соответствующей мономерной соли.

При постоянной концентрации водного раствора анионита (выше 0,03 моль/л) эквивалентная электропроводность его увеличивается пропорционально изменению степени алкилирования полимера (рис. 3, б). Это дало возможность по калибровочным кривым определить степень алкилирования полимера электрохимическим методом по значениям электропроводности его водного раствора.

Изучение спектров поглощения полиэлектролитов в УФ-области ( $\lambda = 220-330 \text{ нм}$ ) показало, что их растворы подчиняются закону Ламберта — Бугера — Бера. Как видно из рис. 4, оптическая плотность раствора неалкилированного поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата монотонно убывает в области длин волн 220—330 нм. При введении в полимер звеньев четвертичного аммониевого основания на кривых поглощения появляется максимум в области 240 нм (алкилирующий агент МЭТСК) и 245 нм (алкилирующий агент ДМС).

С ростом степени алкилирования увеличивается значение максимума оптической плотности на кривых поглощения исследуемых анионитов, причем, как видно из рис. 4, б, для поли- $\beta$ -диэтиламиноэтилметакрилата, алкилированного ДМС, с ростом степени алкилирования полимера возрастает не только значение максимума оптической плотности, но также расширяется область повышенного поглощения. Полученные данные можно использовать для определения концентрации и степени алкилирования водорастворимых анионитов. Таким образом метод УФ-спектроскопии может оказаться удобным методом исследования водорастворимых анионитов, особенно при использовании их в качестве флокулянтов.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
29 III 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, И. Г. Страховская, Высокомолек. соед., А13, 2139, 1971.
2. А. С. Тевлина, В. В. Коршак, Н. И. Скрипченко, Т. А. Огнева, Пласт. массы, 1972, № 8, 7.
3. В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, И. А. Плакунова, О. Б. Хачатурян, Л. Я. Никифорова, Высокомолек. соед., А14, 331, 1972.