

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1959

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВЯЗКОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ*

Ю. С. Липатов, П. И. Зубов

Введение

Как было показано многими исследователями, между вязкостью растворов полимеров и формой макромолекулы в растворе существует прямая связь. Наименьшей вязкостью обладают растворы полимеров в таких растворителях, в которых макромолекула принимает свернутую, или глобулярную, форму. Это положение было доказано на примере образования глобулярных структур в растворах желатины, казеина, каучуков и других полимеров [1]. С точки зрения установления влияния формы цепи на свойства растворов полимеров особенно большой интерес представляет изучение вязкости растворов синтетических полиэлектролитов. Работами Качальского и сотрудников [2], а также другими авторами [3] было показано, что при увеличении степени ионизации молекулы полиэлектролита в растворе вязкость раствора резко возрастает. Это связывается с разворачиванием полимерной цепи в растворе под влиянием электростатического отталкивания одноименных зарядов диссоциированных групп. Однако опубликованные работы посвящены изучению свойств только разбавленных растворов. Лишь в монографии Штаудингера [4] имеются некоторые данные по вязкости относительно концентрированных растворов полиметакриловой кислоты.

В настоящей работе исследовано влияние формы цепи на температурную зависимость вязкости растворов полиметакриловой кислоты и ее натриевых солей в достаточно широком интервале концентраций и температур.

Методика исследования

В качестве объекта исследования нами была выбрана полиметакриловая кислота, как полиэлектролит, изучению свойств разбавленных растворов которого посвящено большое число работ. Переходя к солям полиметакриловой кислоты, мы имели возможность в больших пределах изменять форму макромолекулы в растворе.

Измерения вязкости растворов проводились в капиллярном вискозиметре Оствальда для летучих растворителей; диаметр капилляра вискозиметра составлял 0,07 см. Измерения в вискозиметре проводились для растворов, удельная вязкость которых не превышала 60. Более вязкие растворы исследовались методом падающего шарика. Для этой цели нами применялись стеклянные шарики радиусом 0,05—0,08 см. Расчет вязкости проводился с поправкой на ширину сосуда, в котором велись измерения, по формуле Ладенбурга. Сравнение температурной зависимости вязкости 3%-ного раствора полиметакриловой кислоты со степенью нейтрализации поликислоты 60% двумя вышеуказанными методами показало качественное соответствие результатов.

* XVI сообщение из серии работ по строению студней.

Интерпретация изменений вязкости, измеренной вискозиметром Остwald'a, осложняется тем, что градиент скорости сдвига изменяется в зависимости от вязкости раствора. Следовательно, в случае зависимости вязкости от градиента скорости сдвига такие определения не позволяют провести количественное сравнение вязкости различных растворов [4]. Как известно, при подобного рода измерениях наименьший градиент скорости сдвига наблюдается для растворов с наибольшими временами истечения из капилляра, т. е. для растворов наибольшей вязкости. Однако по причинам, изложенным ниже, мы сочли возможным проведение таких измерений для получения качественной зависимости вязкости от температуры. В наших условиях, для значения удельной вязкости около 15 градиент скорости сдвига, рассчитанный по формуле Кропелина [5], составлял 20 сек⁻¹, а для удельной вязкости 50—8 сек⁻¹. Эти значения намного ниже значений градиентов, указываемых Штаудингером [4], как пригодных для исследования вязкости растворов различной концентрации.

Измерения вязкости растворов полиметакриловой кислоты показали незначительные изменения вязкости при хранении растворов. Так, для 2%-ного раствора со степенью нейтрализации поликислоты 40% за 7 суток значение удельной вязкости изменилось с 30,0 до 29,4. Аналогичные незначительные изменения вязкости того же раствора наблюдались в течение пяти дней при измерении вязкости при 40°.

Полиметакриловая кислота была получена полимеризацией перегнанной в вакууме и многократно перекристаллизованной метакриловой кислоты в присутствии 0,1 % по весу динитрила азоизомасляной кислоты. Реакция проводилась при 86° в течение 15 мин. при непрерывном пропускании азота через смесь 1 части мономера с 4 частями бензола. Полученный полимер промывался бензолом и сушился под вакуумом. Молекулярный вес полученного полимера определялся по характеристической вязкости в безводном метаноле по формуле:

$$[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$$

и равнялся приблизительно 300 000. Растворы полиметакриловой кислоты различной степени нейтрализации готовились путем введения в раствор соответствующего количества титрованного раствора NaOH.

Результаты измерений и обсуждение

Нами исследовалась температурная зависимость вязкости растворов в области 20—60° при концентрациях 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 и 8,0%. Были исследованы растворы со степенью нейтрализации поликислоты в растворе 0,8, 15, 25, 40 и 60%.

На рис. 1—5 представлены кривые температурной зависимости удельной вязкости для растворов различной концентрации и различной степени нейтрализации поликислоты. Из большого числа работ, посвященных изучению свойств разбавленных растворов полиэлектролитов, известно, что увеличение степени нейтрализации поликислоты приводит к резкому возрастанию удельной вязкости растворов. Для исследованных нами растворов концентрации до 6% наблюдается та же закономерность. Однако наибольший интерес представляет характер температурной зависимости вязкости.

Приведенные на рис. 1—5 данные по температурной зависимости удельной вязкости показывают общую закономерность. В чистом водном растворе и при небольших степенях нейтрализации наблюдается падение удельной вязкости с температурой. При увеличении степени нейтрализации поликислоты в растворе до 25% наблюдается изменение знака температурного коэффициента вязкости и с ростом температуры удельная вязкость начинает возрастать. При этом изменение вязкости с температурой выражено более заметно для более концентрированных растворов. При

степени нейтрализации 40% для 0,5%-ного раствора вновь начинается падение удельной вязкости с температурой, в то время как для растворов

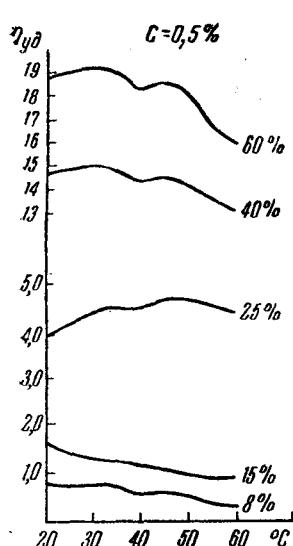


Рис. 1

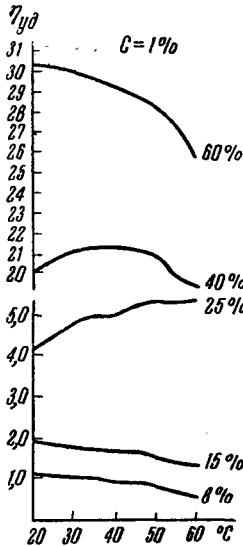


Рис. 2

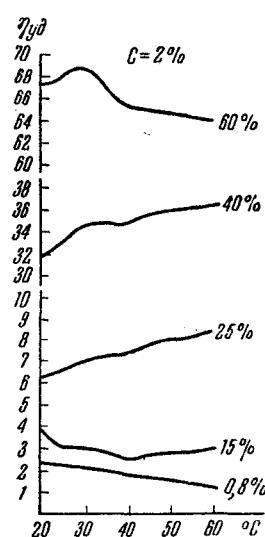


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость удельной вязкости 0,5%-ного раствора от температуры

Рис. 2. Зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора от температуры

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости 2%-ного раствора от температуры

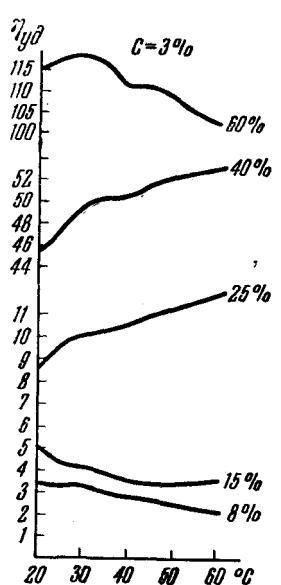


Рис. 4

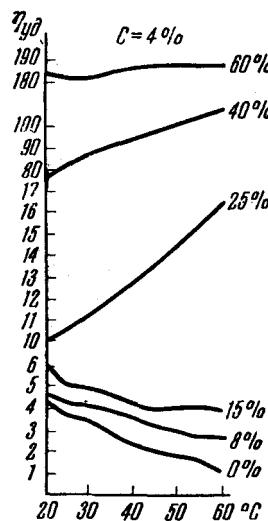


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость удельной вязкости 3%-ного раствора от температуры

Рис. 5. Зависимость удельной вязкости 4%-ного раствора от температуры

Цифры у кривых обозначают степень нейтрализации поликислоты в растворе

концентрации 1—4% вязкость еще возрастает, хотя и менее заметно, чем в предыдущем случае. При степени нейтрализации 60% для растворов концентрации 0,5—3% удельная вязкость падает с ростом температуры,

а для более концентрированных растворов приблизительно постоянна или незначительно возрастает.

Таким образом, полученные данные показывают, что при повышении степени нейтрализации поликислоты в растворе, приводящей к распрямлению макромолекулы в растворе, происходит изменение знака температурной зависимости удельной вязкости. Максимальное возрастание удельной вязкости с температурой наблюдается при степени нейтрализации поликислоты 25%. На рис. 6 показана зависимость отношения значений удельных вязкостей при 60° и 20° от степени нейтрализации поликислоты. Аналогичная зависимость получается для отношения удельных вязкостей при 40° и 20°.

Наблюдавшиеся нами изменения удельной вязкости растворов с температурой нельзя, очевидно, связать с изменением градиента скорости сдвига при уменьшении абсолютной вязкости растворов за счет повышения температуры. Во-первых, увеличение градиента скорости сдвига за счет уменьшения времени истечения раствора при повышенных температурах не настолько велико, как об этом можно судить по изменению вязкостей, чтобы заметно повлиять на значение вязкости. Во-вторых, увеличение градиента обычно приводит только к уменьшению удельной вязкости раствора. Наблюдавшееся нами возрастание удельной вязкости с ростом температуры не может быть поэтому связано с изменением величины градиента скорости сдвига. Надо также отметить, что влияние градиента скорости сдвига должно быть заметнее на более концентрированных растворах. В наших условиях градиенты были тем меньше, чем больше вязкость раствора, и поэтому мы можем предположить, что обнаруженные нами закономерности не связаны с условиями измерения вязкости.

При рассмотрении свойств концентрированных растворов полиэлектролитов надо учитывать, что по сравнению с разбавленными растворами, при равной степени нейтрализации, степень заряженности макромолекулы в растворе будет меньше вследствие большей концентрации раствора и большей ионной силы. В результате этого полимерная цепь в растворе может содержать ионизированные карбоксильные группы, неионизированные карбоксильные группы и возможно не полностью ионизированные солевые группы COONa .

В случае малых степеней нейтрализации заряженность макромолекулы невелика и изменение формы цепи также невелико. В этом случае молекулы полимера обладают еще, очевидно, свернутой конфигурацией, и рост температуры приводит к уменьшению вязкости, характерному также, при указанной форме цепи, для незаряженных полимеров. Повышение степени нейтрализации приводит к увеличению разворачивания полимерной цепи, а рост концентрации — к увеличению числа недиссоциированных групп. В этих условиях для объяснения наблюдавшегося нами повышения удельной вязкости растворов со степенью нейтрализации поликислоты 25 и 40% можно допустить либо увеличение степени межмолекулярного взаимодействия с повышением температуры за счет усиления теплового движения макромолекул, приводящего к увеличению числа столкновений, либо дополнительное распрямление полимерной цепи за счет распада некоторого числа сохранившихся внутримолекулярных связей. Первое допущение может быть справедливым лишь при условии, что степень заряженности молекулы не слишком велика, когда существует достаточное количество способных к межмолекулярному взаимодей-

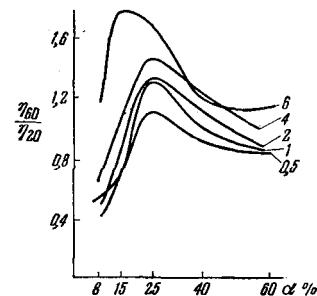


Рис. 6. Зависимость отношения удельной вязкости при 60° к удельной вязкости при 20° от степени нейтрализации поликислоты в растворе

ствию неионизированных групп и не слишком велико электростатическое отталкивание цепей друг от друга. При этом цепь должна сохранять достаточную гибкость, а межмолекулярные связи сохранять прочность при повышении температуры (это могут быть водородные связи).

Промежуточную степень заряженности необходимо допустить и при объяснении наблюдавшегося эффекта дополнительным распадом внутримолекулярных связей, так как наличие таких трудно представить для сильно вытянутой молекулы. На основе того или иного предположения возможно объяснение ряда наблюдавшихся нами явлений, но для выяснения их действительных причин необходимо проведение специальных исследований.

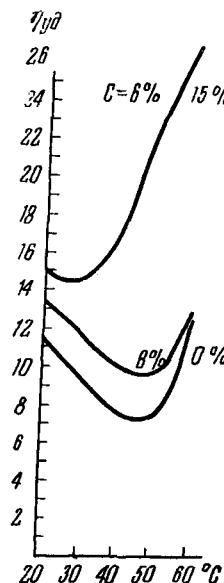


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость удельной вязкости 6%-ного раствора от температуры при степенях нейтрализации 0 и 8%

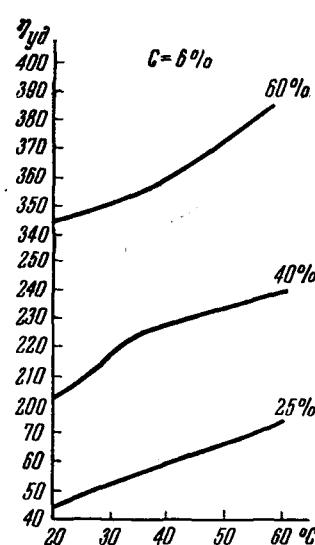


Рис. 8

Рис. 8. Зависимость удельной вязкости 6%-ного раствора от температуры при степенях нейтрализации выше 15%

Представляют интерес данные о температурной зависимости вязкости более концентрированных растворов. Для 6%-ного раствора (рис. 7) уже при степени нейтрализации поликислоты 0 и 8% начальное падение удельной вязкости сменяется ее ростом. При степени нейтрализации 25% и выше (рис. 8) удельная вязкость также возрастает с температурой. Для 8%-ного раствора наблюдается резкий рост абсолютной вязкости при нагревании от 20 до 60° (наблюдается возрастание абсолютной вязкости в 50—100 раз в зависимости от типа примененного для исследования образца). Для 8%-ного раствора со степенью нейтрализации 8% удельная вязкость вначале несколько падает, а затем, начиная с 50°, возрастает. Для степени нейтрализации 40% с ростом температуры наблюдается падение как абсолютной, так и удельной вязкости. Возможно, что такой сложный характер изменения вязкости с изменением степени нейтрализации и температуры в более концентрированных растворах связан с различиями в характере агрегации молекул поликислоты в концентрированном растворе, рассмотренными недавно в работе [7]. Очевидно, что в этом случае повышение степени заряженности макромолекулы нарушает агрегацию цепей за счет электростатического отталкивания цепей, что должно привести к падению вязкости.

Интересно отметить, что заметное возрастание вязкости 8%-ного раствора с температурой наблюдалось также в случае, когда раствор был приготовлен в 0,1 н. HCl.

Выражаем благодарность лаборанту К. Папиной за участие в проведении измерений.

Выводы

- Исследована температурная зависимость удельной вязкости растворов полиметакриловой кислоты и ее солей в области концентраций 0,5—8% и температур 20—60°.

- Показано, что для растворов концентрации до 6% сохраняются основные закономерности изменения удельной вязкости с изменением степени нейтрализации поликислоты, установленные для разбавленных растворов.

- Для растворов поликислоты степени нейтрализации 0—15% удельная вязкость падает с ростом температуры, а для растворов со степенью нейтрализации поликислоты 25 и 40% — удельная вязкость возрастает с ростом температуры тем больше, чем выше концентрация раствора.

- Обнаружено резкое возрастание абсолютной вязкости 8%-ного раствора полиметакриловой кислоты с повышением температуры.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
9 VII 1958

ЛИТЕРАТУРА

- П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, ДАН, 67, 659, 1949; 105, 514, 1955; Коллоидн. ж., 16, 109, 179, 1954; 17, 31, 1955; 19, 430, 1957.
- А. Катчальский, J. Polymer Sci., 7, 393, 1951; 12, 159, 1954.
- Р. Strauss, R. M. Fuoss, H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Berlin, 1953, Bd. 2, s. 680.
- Г. Штадингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
- Н. Кропелин, Ber., 62, 3056, 1929.
- Н. Wiederhorn, A. Brown, J. Polymer Sci., 8, 651, 1952.
- F. Osawa, J. Polymer. Sci., 26, 29, 1957.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE VISCOSITY OF CONCENTRATED SOLUTIONS OF POLYMETHACRYLIC ACID AND ITS SALTS

Yu. S. Lipatov, P. I. Zubov

S u m m a r y

The temperature dependence of the specific viscosity of aqueous solutions of polymethacrylic acid and its sodium salts has been investigated over the range of concentrations 0.5—8% and of temperatures 20—60°. The fundamental correlations for the change in specific viscosity with the degree of neutralization of the polyacid established for dilute solutions hold up to a concentration of 6%. For solutions with degree of neutralization of the polyacid up to 15% a decrease in the specific viscosity is observed with rise in temperature, whereas for those with degree of neutralization 25 and 40% the specific viscosity increases with the temperature, the increase being the more rapid the higher the solution concentration. A sharp increase in absolute viscosity of the 8% solution with rise in temperature has been found.