

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И СТИРОЛА**

Ю. С. Липатов, П. И. Зубов

Ранее нами были рассмотрены процессы структурообразования в растворах полиметакриловой кислоты в воде и метаноле в зависимости от степени нейтрализации поликислоты [1]. Было установлено, что структурообразование связано с частичным понижением растворимости в данном растворителе групп COOH или COONa полимерной цепи и усилением межмолекулярного взаимодействия. Особенностью исследованных процессов являлось то, что молекулы полимера, благодаря их достаточно большой гибкости, находились в свернутом, глобуллярном состоянии, т. е. степень внутримолекулярного взаимодействия была достаточно велика.

Представляло интерес сопоставить поведение растворов полиметакриловой кислоты с поведением растворов сopolимеров метакриловой кислоты. Переход к сopolимерам дает возможность удалить группы COOH друг от друга по цепи и изменить ее гибкость. В работах Моравеца [2] на примере сopolимера метакриловой кислоты и стирола было установлено наличие как внутримолекулярной ассоциации карбоксильных групп, так и межмолекулярной агрегации. Мы считали целесообразным рассмотреть изменение вязкости тех же сopolимеров в зависимости от температуры, природы растворителя и степени нейтрализации карбоксильных групп в молекулах сopolимера.

Экспериментальная часть

Сopolимеры метакриловой кислоты и стирола получали путем полимеризации смеси мономеров при 70° в присутствии 0,1% от веса мономеров инициатора — динитрила азоизомасляной кислоты. Реакцию проводили при непрерывном пропускании азота в течение 1—2 часов.

После завершения реакции смесь сopolимера с остатками мономеров растворяли в метаноле и переосаждали водой. Полученный сopolимер сушили в глубоком вакууме, состав его определяли титрованием растворов сopolимеров в метаноле спиртовым раствором NaOH. Были получены сopolимеры с содержанием метакриловой кислоты 47,9% (№ 1) и 70,3% (№ 2). Характеристические вязкости сopolимеров в метаноле составляли 0,39 (№ 1) и 1,8 (№ 2).

Для сopolимеров определяли удельные вязкости при концентрациях растворов до 6—8% в метаноле и смеси метанола с бензолом в объемном соотношении 4 : 1, при 20 и 55° при помощи вискозиметра Оствальда для летучих растворителей. Некоторые измерения были проведены на ротационном вискозиметре.

Результаты измерений и обсуждение

В таблице приведены результаты измерений удельной вязкости растворов сополимера № 1 и сополимера № 2 при двух температурах и различных степенях нейтрализации α .

Таблица

**Удельные вязкости растворов сополимеров № 1 и 2 в двух растворителях при 20° и 55°
и различных степенях нейтрализации α**

Сополимер № 1				Сополимер № 2			
Концентрация	α	20°	55°	Концентрация	α	20°	55°
Растворитель метанол				Растворитель метанол			
1	2	1,6	1,3	2	0	10,7	7,5
2	0	2,0	1,7	2	5	14,1	9,2
2	2	3,3	2,5	4	0	53,1	38,7
2	5	3,8	3,0	4	5	55,1	34,2
3	2	5,7	4,3	5	0	88,6	71,6
4	0	6,6	5,1	5	5	120	72,5
4	2	9,1	6,4	6	0	151	110
4	5	10,5	7,4	6	5	306	164
5	2	18,9	12,8	6	10	430 пуз.	
6	0	26,4	19,1	Растворитель метанол-бензол (4 : 1)			
6	2	38,4	28,6	2	0	9,3	6,9
6	10	78	37,5	3	0	22,5	16,0
7	2	54,2	33,7	3	5	24,9	14,6
8	0	75,4	48,2	5	0	87,5	63,0
8	2	осадок		5	5	257	108 ¹
Растворитель метанол-бензол (4 : 1)				5	10	гель	197 ¹
4	0	5,7	4,4	6	0	156	
4	2	9,2	7,1				
8	0	64,3	47,6				
8	2	82	53,4				
8	5	136	68,3				

¹ Растворы мутнеют при нагревании.

Рассмотрение этих данных показывает, что для обоих сополимеров во всех случаях (кроме 6%-ного раствора сополимера № 2) при повышении температуры происходит уменьшение удельной вязкости.

Вполне естественно предположить, что падение вязкости обусловлено, с одной стороны, уменьшением растворимости групп COOH сополимера в растворителе при нагревании, способствующем сворачиванию полимерной цепочки, с другой стороны, — ослаблением взаимодействия между фенильными группами в метаноле при нагревании (напомним, что метанол является тем лучшим осадителем для полистирола, чем ниже температура). На последнее указывает и то, что падение вязкости выражено заметнее для более концентрированных растворов.

Полученные данные показывают, что в исследуемом случае, как и в случае метанольных растворов полиметакриловой кислоты, при частичном ухудшении растворителя не происходит гелеобразования. В соответствии с высказанными нами ранее [1] соображениями, можно считать, что это связано с преобладающим образованием внутримолекулярных, а не межмолекулярных связей. Этому способствует и то, что концентрация карбоксильных групп в растворе сополимера ниже, чем в равноконцентрированном растворе чистой полиметакриловой кислоты и что, следовательно, вероятность образования межмолекулярных связей ниже.

Иная картина наблюдается при частичной нейтрализации карбоксильных групп. Если в полиметакриловой кислоте в метаноле при степени нейтрализации меньше 10 % происходит некоторое падение вязкости и растворимости, связанное со сворачиванием макромолекул и образованием внутримолекулярных связей между группами COONa , очевидно, менее растворимыми в метаноле, чем группы COOH , то в случае сополимеров частичная нейтрализация приводит к некоторому повышению удельных вязкостей растворов при 20° . Это может быть объяснено тем, что нейтрализация приводит к некоторому понижению растворимости сополимера в данном растворителе. Однако наличие в цепи фенильных групп несколько увеличивает жесткость цепи сополимера по сравнению с гибкостью цепи чистой полиметакриловой кислоты. В результате этого при понижении растворимости происходит преимущественное образование межмолекулярных связей. На падение растворимости в случае нейтрализации сополимеров указывает тот факт, что прибавление к 8%-ному раствору сополимера № 1 щелочи в количестве, соответствующем нейтрализации $\alpha = 2\%$, приводит к выпадению осадка, а для сополимера № 2 в смешанном растворителе при концентрации 3 % и $\alpha = 10\%$ образуется мутный раствор.

Описанная картина наблюдается как для растворов в метаноле, так и в смеси метанола с бензolem. Некоторое изменение природы растворителя в данном случае не оказывает заметного влияния на общую картину поведения сополимера в растворе.

Практически лишь в одном случае 5%-ного раствора сополимера № 2 при $\alpha = 10\%$ наблюдалось гелеобразование.

Нами был также получен сополимер из смеси мономеров, взятых в таком соотношении, чтобы содержание метакриловой кислоты в сополимере составляло 25 %, однако он оказался нерастворимым в метаноле и различных смесях с бензolem.

Полученные результаты позволяют нам сделать заключение, что процессы структурообразования в растворах полимеров определяются как частичным понижением растворимости полимерной цепи в данном растворителе, так и гибкостью полимерной цепочки, в зависимости от которой понижение растворимости приводит либо к уменьшению, либо к увеличению вязкости. Это согласуется с выводами, сделанными в других работах [3,4].

Выходы

1. Исследованы удельные вязкости сополимеров метакриловой кислоты и стирола при 20 и 55° при концентрациях до 8 % и при различных степенях нейтрализации карбоксильных групп.

2. Установлено, что при повышении температуры во всех случаях происходит уменьшение вязкости растворов.

3. Нейтрализация карбоксильных групп сополимеров приводит к некоторому увеличению удельной вязкости растворов по сравнению с вязкостями растворов сополимера, не содержащего групп COONa .

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
2. Н. Могавет, J. Phys. Chem., 60, 782, 1956.
3. Т. Альфрей, Механические свойства высокополимеров, Изд. ин. лит., 1952, стр. 489.
4. А. А. Тагер. Успехи химии, 27, 481, 1958.

VISCOSITY STUDIES OF CONCENTRATED METHACRYLIC ACID-STYRENE COPOLYMER SOLUTIONS***Yu. S. Lipatov, P. I. Zubov*****S u m m a r y**

The change in specific viscosity with temperature has been studied for methacrylic acid-styrene copolymers with an acrylic acid content of 47.9 and 70.3%. The specific viscosity of the solutions investigated to a concentration of 8% has been shown to diminish with increasing temperature. The partial neutralization of the carboxyl groups does not change the temperature dependence of the viscosity but the values of the specific viscosities at 20° increase in comparison with the viscosities of solutions of copolymers not containing COONa groups. The results obtained have been compared with those of earlier studies on methacrylic acid solutions and are explained from the standpoint of the partial lowering of the copolymer solubility on heating and the effect of chain flexibility on the formation of intra- and intermolecular bonds.