

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
МУТНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андрющенко

В предыдущих сообщениях [1, 2] нами была исследована температурная зависимость вязкости концентрированных растворов полиметакриловой кислоты в воде и HCl . Было показано, что при повышении температуры в случае растворов концентрации выше 6% наблюдаются резкое увеличение вязкости и гелеобразование. Было сделано предположение, что явление гелеобразования связано с уменьшением растворимости полиметакриловой кислоты в воде при повышении температуры. Явление гелеобразования в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты в воде отмечалось, хотя и не исследовалось, в работе [3], где оно было приписано ухудшению качества растворителя с повышением температуры. Понижение растворимости, приводящее к агрегации молекул полимера в растворе, должно отразиться на мутности раствора. Действительно, известно, что в ряде случаев процессу гелеобразования предшествует увеличение мутности застуждающего раствора [4]. Поэтому представлялось интересным с другой точки зрения подойти к рассмотрению вопроса о гелеобразовании в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты и исследовать изменения мутности растворов различных концентраций при нагревании. Сопоставление таких данных с результатами вискозиметрических измерений, проведенных нами ранее, позволит более детально рассмотреть явления, протекающие в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты при нагревании.

В настоящем сообщении нами исследовалась температурная зависимость светопропускания растворов полиметакриловой кислоты в воде, 0,01 и 0,1 н. HCl , в метаноле и смеси метанола с метилэтилкетоном, а также водных растворов поликислоты со степенью нейтрализации до 2%.

Экспериментальная часть

Исследование светопропускания растворов полиметакриловой кислоты проводилось на фотоэлектрическом колориметре типа ФЭК-М. Растворы концентрации от 1 до 9 г/100 мл готовились в атмосфере азота при температуре 20—40° в течение 1—7 дней в зависимости от концентрации. При определении светопропускания растворов была использована кювета с расстоянием между рабочими гранями 50 мм. Измерения проводились с зеленым светофильтром. Нагревание кювет с раствором и растворителем, а также держателей кювет проводилось в электрическом шкафу. Температура раствора во время измерения определялась при помощи хромель-коппелевой термопары с потенциометром типа ПП. Измерения температуры проводились после помешивания кювет в фотоколориметр и перемешивания раствора для устранения неравномерности прогрева. За время измерений температура раствора не падала более чем на 0,5°, что, как было установлено, не влияет на результаты измерений. Последо-

вательные измерения зависимости светопропускания от температуры с интервалом в 1—2 часа показали хорошую воспроизводимость результатов. Однако в ходе быстрого охлаждения растворов наблюдается определенный гистерезис, т. е. при более низкой температуре в течение 30—40 мин. сохраняется мутность, отвечающая более высокой температуре. Это явление связано с замедленной кинетикой растворения выделившегося при нагревании полимера.

Для растворов в метаноле и метилэтилкетоне определялась только точка нулевого светопропускания из-за большой летучести растворителя. Эта точка определялась путем измерения светопропускания и температуры растворов только в области явного помутнения растворов. Для растворов полиметакриловой кислоты в воде с добавками щелочи наблюдался довольно значительный разброс данных, что может быть связано с неравномерностью прогрева раствора в кювете ввиду большой вязкости растворов.

Результаты работы и их обсуждение

На рис. 1, 2 и 3 представлены типичные зависимости светопропускания растворов концентраций 2, 5 и 9 % от температуры для водных растворов и растворов в 0,01 и 0,1 н. HCl. Как видно из этих данных, для водного

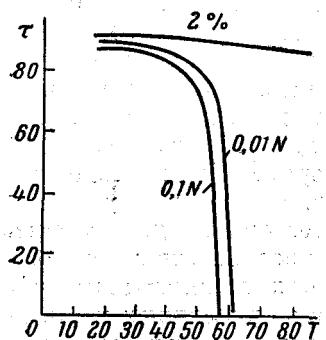


Рис. 1

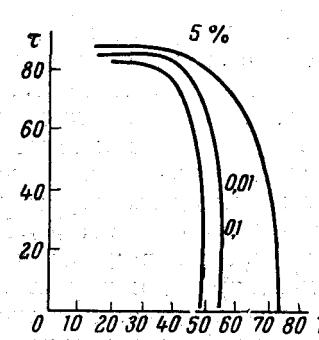


Рис. 2

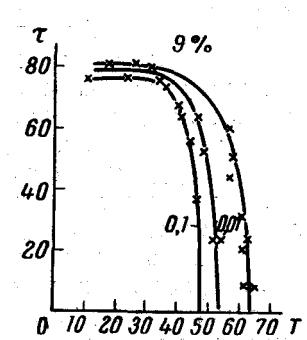


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость светопропускания от температуры для 2%-ного раствора полиметакриловой кислоты в воде, 0,01 и 0,1 н. HCl

Рис. 2. Зависимость светопропускания от температуры для 5%-ного раствора в воде и HCl

Рис. 3. Зависимость светопропускания от температуры для 9%-ного раствора в воде и HCl

раствора концентрации 2 % при нагревании не происходит изменения светопропускания; 2 %-ный раствор показывает резкое уменьшение светопропускания только в случае добавок в раствор HCl. Типичная картина изменения светопропускания с температурой, показанная на рис. 2 и 3, начинает проявляться для водных растворов в отсутствие HCl, начиная с концентрации 3 %. При этом, как видно из рисунков, величина светопропускания изменяется с температурой вначале незначительно, а затем весьма быстро. Таким образом, в достаточно узком температурном интервале происходит резкое уменьшение светопропускания растворов, т. е. увеличение их мутности. Оно может быть связано, очевидно, только с уменьшением растворимости полимера в воде и HCl при нагревании и с увеличением степени агрегации полимерных молекул в растворе. При этом в точке, отвечающей нулевому светопропусканию, наблюдается или образование вязкого раствора беловатого цвета, или, при достаточно высоких концентрациях, — геля. Подчеркнем, что процесс нарастания мутности растворов с ростом температуры является вполне обратимым и что при охлаждении

система возвращается в исходное состояние. Полученные нами данные по температурной зависимости мутности растворов полиметакриловой кислоты в присутствии HCl показывают (см. рис. 1—3), что в этом случае наблюдается более заметное снижение растворимости, т. е. резкое уменьшение светопропускания растворов происходит при более низких

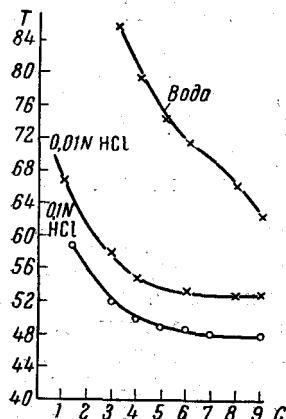


Рис. 4

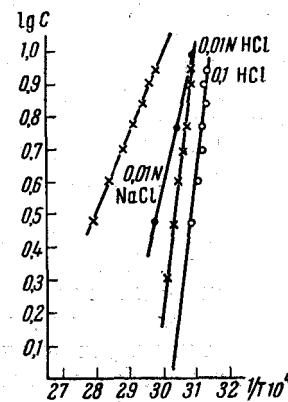


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость температуры, отвечающей нулевому светопропусканию, от концентрации растворов полиметакриловой кислоты в воде, 0,01 и 0,1 н. HCl

Рис. 5. Зависимость $\lg C$ от $1/T$ для растворов полиметакриловой кислоты в воде и с добавками HCl и NaCl

температурах, чем для растворов в отсутствие HCl. На рис. 4 показана зависимость температуры, отвечающей нулевому светопропусканию от концентрации растворов в воде и в присутствии HCl. Как видно из этих данных, резкое уменьшение светопропускания растворов в HCl при нагревании происходит для разных концентраций в более узком температурном интервале. Это означает, что введение HCl уменьшает влияние температуры на растворимость полиметакриловой кислоты, что согласуется с общими закономерностями изменения растворимости в присутствии осаждающего реагента.

При нагревании растворов выше температуры гелеобразования, т. е. выше температуры, при которой светопропускание становится равным нулю, в случае концентрированных растворов происходит типичный синерезис, т. е. разделение системы на две фазы с образованием раствора и геля.

Согласно современным представлениям [5], процессу гелеобразования предшествует стадия агрегации полимерных молекул в растворе. При определенной степени агрегации и концентрации в растворе может возникнуть сплошная пространственная структура. Ферри [6] провел рассмотрение процесса гелеобразования, считая, что этот процесс можно описать как бинарную ассоциацию взаимодействующих функциональных групп полимера. Для такого случая им было получено уравнение, связывающее теплоту гелеобразования с концентрацией геля и температурой гелеобразования (или плавления). Это уравнение, которое может быть применено к рассматриваемому нами случаю гелеобразования в растворе полиметакриловой кислоты при повышении температуры, имеет вид:

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const},$$

где C — концентрация раствора, T — температура гелеобразования и ΔH — теплота гелеобразования или агрегации. Согласно этому уравнению должна существовать линейная зависимость логарифма концентрации

раствора от обратной температуры, при которой происходит при данной концентрации резкое уменьшение светопропускания (т. е. резкая агрегация или гелеобразование). На рис. 5 показана полученная нами экспериментально зависимость $\lg C$ от $1/T$, где за T взята температура, отвечающая нулевому светопропусканию. Эта точка легко и с достаточной точностью определяется из кривых, приведенных на рис. 1—3. Как видно из рис. 5, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию. Из полученных зависимостей определены теплоты агрегации полиметакриловой кислоты в исследованных растворах. Было найдено, что величина теплоты агрегации в водных растворах составляет 11 400 кал/моль и в растворах в 0,01 и 0,1 н. HCl — 45 500 кал/моль. Найденные значения близки по своей величине к теплотам гелеобразования, найденным для гелей желатины в работах [6, 7].

Нам кажется возможным следующее объяснение различий теплот агрегации полиметакриловой кислоты в растворах в воде и HCl. Глобулярная форма молекул полиметакриловой кислоты в растворе обусловлена наличием внутримолекулярных водородных связей между COOH-группами [8]. Эти связи в обычных условиях являются более прочными, чем связи, возникающие между свободными карбоксильными группами и водой. Еще более прочные связи могут образовываться между молекулами воды и ионизированными карбоксильными группами. При повышении температуры происходит уменьшение растворимости поликислоты. Это следует из полученных нами данных по мутности растворов и из данных [9], показывающих уменьшение второго вириального коэффициента осмотического давления в растворах полиметакриловой кислоты с ростом температуры. Понижение растворимости указывает на ослабление взаимодействия между молекулами полимера и воды и на усиление взаимодействия полимерных молекул друг с другом. В растворах с HCl степень диссоциации поликислоты весьма мала и степень взаимодействия с водой меньше, чем в случае чисто водных растворов. Поэтому теплота агрегации в солянокислых растворах, складывающаяся из теплоты, необходимой для ослабления взаимодействия полимера с растворителем, и теплоты, выделяющейся при взаимодействии полимерных молекул друг с другом, будет иметь большее значение. При этом можно также допустить образование более компактных агрегатов молекул из-за большей степени свернутости макромоле-

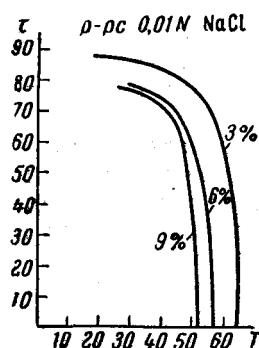


Рис. 6. Зависимость светопропускания от температуры для 3, 6 и 9%-ного раствора полиметакриловой кислоты в воде с добавками 0,01 н. NaCl

кулы в солянокислом растворе. Влияние степени ионизации поликислоты на теплоту агрегации подтверждается также данными, полученными нами для растворов полиметакриловой кислоты в присутствии NaCl. Типичная картина зависимости светопропускания раствора от температуры в случае добавок NaCl приведена на рис. 6 для 3, 6 и 9%-ного раствора. Как видно из этих данных, введение NaCl снижает температуру нулевого светопропускания по сравнению с водными растворами, однако не столь резко, как HCl. Введение NaCl повышает ионную силу раствора и уменьшает степень диссоциации поликислоты в растворе. Это уменьшает растворимость и приводит к гелеобразованию при более низких температурах, чем в случае водных растворов. На рис. 5 приведена зависимость логарифма концентрации раствора, содержащего NaCl, от обратной температуры гелеобразования. Вычисленная из этих данных теплота гелеоб-

разования в присутствии NaCl составляет — 19 700 кал/моль, т. е. имеет промежуточное значение между величинами, полученными для водных и солянокислых растворов.

Наблюдаемая линейная зависимость $\lg C$ от $1/T$ для всех изученных растворов показывает, что в исследованной области температур теплота агрегации не зависит существенным образом от температуры, т. е. что связи,

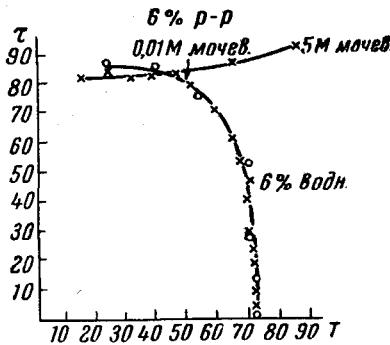


Рис. 7

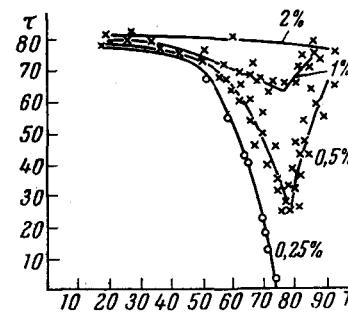


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость светопропускания от температуры для 6%-ного раствора полиметакриловой кислоты в воде и с добавками мочевины

— 0,01 М мочевины; ○ — водный раствор

Рис. 8. Зависимость светопропускания от температуры для 9%-ного раствора полиметакриловой кислоты со степенью нейтрализации 0,25, 0,5, 1 и 2%

возникающие между находящимися в глобуллярной форме макромолекулами, являются достаточно прочными. На основании полученных значений теплот агрегации можно предположить, что в процессе агрегации между молекулами образуются водородные связи. Это предположение, как нам кажется, подтверждается данными, полученными при исследовании температурной зависимости светопропускания растворов полиметакриловой кислоты при концентрации 6% в присутствии 0,01 и 5 М мочевины. Эти данные приведены на рис. 7. Как видно из рис. 7, в присутствии 5 М мочевины не наблюдается уменьшения светопропускания растворов и не наблюдается гелеобразования. Это может быть обусловлено тем, что мочевина, как известно, препятствует образованию водородных связей между молекулами полимера в растворе.

Интересная картина наблюдается при введении в растворы полиметакриловой кислоты щелочи. На рис. 8 показана зависимость светопропускания от температуры для 9%-ного раствора полиметакриловой кислоты в воде с добавками NaOH , соответствующим степенем нейтрализации 0,25, 0,5, 1,0 и 2%. Эти данные показывают, что при добавлении щелочи до степени нейтрализации 0,25% происходит некоторое повышение температуры гелеобразования по сравнению с водным раствором в отсутствие щелочи, а при степени нейтрализации 2% вообще не происходит заметного изменения светопропускания раствора с температурой. Это означает, что уже при содержании 2% солевых групп происходит резкое увеличение растворимости полиметакриловой кислоты в воде. Интересно при этом отметить, что при таких количествах щелочи еще не происходит, согласно [8], изменения формы полимерной цепи в растворе. При добавках щелочи до степени нейтрализации 0,5 и 1,0% наблюдается интересное явление уменьшения светопропускания до определенной температуры ($\sim 80^\circ$), а затем наступает вновь повышение светопропускания раствора. Наблюдающийся на кривых рис. 8 минимум светопропускания повторяется при повторном нагревании раствора, хотя в значительно меньшей степени. Можно предполо-

жить, что при температуре 80° происходит обусловленный электростатическим отталкиванием одноименных зарядов распад некоторого числа связей в агрегатах, приводящий к уменьшению мутности растворов. Однако причины этого явления еще недостаточно ясны.

На основании полученных экспериментальных данных мы приходим к следующему заключению. Явления структурирования в растворах полиметакриловой кислоты при нагревании связаны с протеканием агрегационных процессов между молекулами, находящимися в свернутой, глобулярной форме, и не связаны с изменением формы цепи.

Условием агрегации является понижение растворимости полиметакриловой кислоты в водных и солянокислых растворах при нагревании, т. е. уменьшение взаимодействия между полимером и растворителем и усиление взаимодействия молекул полимера друг с другом.

В предыдущем сообщении [2] нами было подчеркнуто, что только понижения растворимости еще недостаточно для того, чтобы в растворах на-

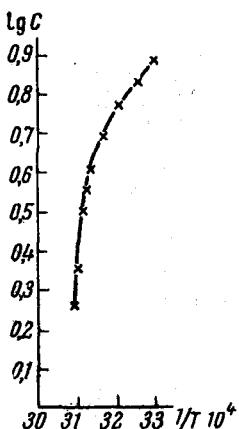


Рис. 9. Зависимость \lg концентрации раствора полиметакриловой кислоты в смеси метанола и метилэтилкетона от обратной температуры, отвечающей точке резкого нарастания мутности

тупило гелеобразование; на этот процесс оказывает влияние также и природа растворителя. В результате этого при понижении растворимости может произойти или разделение системы на две фазы или гелеобразование.

Нами была исследована также температурная зависимость светопропускания растворов полиметакриловой кислоты в метаноле и смеси метанола с осадителем — метилэтилкетоном (содержание последнего в смеси 55%). Для метанольных растворов при повышении температуры не происходит изменения мутности растворов, т. е. при данных концентрациях (1—9%) метанол является хорошим растворителем для полиметакриловой кислоты. Для растворов в смеси метанола с осадителем, в отличие от наблюдаемой обычно для большинства полимеров картины, с ростом температуры происходит увеличение мутности и понижение растворимости. При этом также наблюдается зависимость температуры, отвечающей нулевому светопропусканию, от концентрации раствора, однако при исследованных концентрациях вплоть до температуры кипения метанола не наблюдалось явлений гелеобразования, т. е. растворы оставались достаточно подвижными. Зависимость логарифма концентрации раствора от температуры, при которой достигается нулевое светопропускание, носит другой характер, чем для водных растворов. Эта зависимость представлена на рис. 9. Как видно из рис. 9, для растворов в смеси метанола с осадителем не наблюдается линейной зависимости $\lg C$ от $1/T$. Это показывает, что характер агрегационных процессов, происходящих при повышении температуры в данном растворителе, весьма отличается от того, который имеет место в водных растворах, где проявляются полиэлектролитные свойства полиметакриловой кислоты. Эти данные еще раз показывают существенное влияние природы растворителя на процесс гелеобразования в растворах полиметакриловой кислоты.

Выводы

1. Нефелометрическим методом исследована температурная зависимость мутности растворов полиметакриловой кислоты в различных растворителях.

2. Показано, что при нагревании водных растворов и растворов с добавками HCl и NaCl происходит резкое увеличение мутности растворов и при достаточно высоких концентрациях — гелеобразование. Резкое увеличение мутности растворов происходит при температуре, зависящей от концентрации раствора и типа добавки.

3. Рассчитаны теплоты агрегации в водных растворах и растворах с добавками HCl и NaCl и показано, что в последних двух случаях агрегация сопровождается большим изменением теплосодержания.

4. Показано, что при введении в водный раствор полиметакриловой кислоты NaOH в количестве, отвечающем степени нейтрализации поликислоты 2%, гелеобразования не наблюдается.

5. Исследовано изменение мутности с температурой для растворов полиметакриловой кислоты в метаноле и смеси метанола с метилэтилкетоном. Показано, что в последнем случае при нагревании происходит уменьшение растворимости поликислоты.

6. Предполагается, что структурообразование в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты при нагревании связано с уменьшением растворимости полимера и с протеканием агрегационных процессов между молекулами, находящимися в свернутой, глобулярной форме. При этом природа растворителя оказывает существенное влияние на характер агрегационных процессов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
14 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
2. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед. 1, 432, 1959.
3. A. Silbergberg, J. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
4. O. Krischnamurti, Proc. Roy. Soc., London, 129, 490, 1930.
5. H. Boedtke, R. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968, 1954.
6. J. Eldridge, J. Ferry, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
7. С. И. Мирсон, С. М. Липатов, Колloid. ж., 20, 353, 1958.
8. A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 7, 343, 1951.

A STUDY OF THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE TURBIDITY OF CONCENTRATED POLYMETHACRYLIC ACID SOLUTIONS

Yu. S. Lipatov, P. I. Zubov, E. A. Andryuschenko

Summary

The temperature dependence of the turbidity of polymethacrylic acid solutions in water, 0.01 N HCl, methanol and a mixture of methanol and methylethylketone, as well as in aqueous solutions with the addition of NaCl and of urea has been studied nephelometrically. It has been found that gel formation on heating is accompanied by a sharp increase in turbidity of the solutions at temperatures depending upon the concentration of the solution and type of addition.

On the basis of the data obtained the heats of aggregation have been calculated and found equal to -11 400, -45 500 and -19 700 in water, 0.01 N HCl and 0.01 N NaCl respectively. No gelation is observed on adding to the aqueous solutions NaOH to the extent of 2% neutralization and on adding urea (5 M). For solutions of polymethacrylic acid in methanol containing a precipitant increase in turbidity is also observed on raising the temperature.

It is suggested that structuration of polymethacrylic acid in aqueous solutions on heating is associated with partial loss of solubility of the polymer and with the aggregation processes taking place between molecules in the coiled globular form.