

**О ГЕЛЕОБРАЗОВАНИИ В МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ  
ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Ю. С. Липатов, П. И. Зубов**

Ранее [1, 2] при исследовании температурной зависимости удельной вязкости и мутности водных растворов полиметакриловой кислоты нами был сделан вывод, что гелеобразование, происходящее при нагревании этих растворов, обусловлено частичной потерей полиметакриловой кислотой растворимости в воде при повышении температуры. При этом было высказано предположение, что структурная сетка геля образована макромолекулами, находящимися в свернутой конфигурации. Особенность гелей полиметакриловой кислоты по сравнению с другими полимерными гелями (например, гелями желатины) заключается в том, что они возникают в растворах относительно высокой концентрации полимера, что, несомненно, связано с глобулярной формой молекул в геле.

Для растворов полиметакриловой кислоты в метаноле мы не обнаружили при нагревании ни гелеобразования, ни возрастания вязкости. При этом введение в растворы осадителя (метилэтилкетона), т. е. уменьшение растворимости полимера, при концентрациях полимера в смешанном растворителе до 8% тоже не приводило к гелеобразованию ни при комнатной, ни при повышенных температурах, хотя, как нами было показано, для данной системы растворимость при нагревании уменьшается. Можно было предположить, что введение осадителя приведет к гелеобразованию при более высоких концентрациях полимера. Однако наши измерения выявили, что даже раствор 15%-ной концентрации в смешанном растворителе не образует геля ни при каких условиях. Этот раствор имеет при комнатной температуре вязкость, равную 11,0  $\eta_{sp}$  при градиенте скорости сдвига  $31,4 \text{ сек}^{-1}$ , 12,99  $\eta_{sp}$  при градиенте  $3,6 \text{ сек}^{-1}$  и 13,8  $\eta_{sp}$  при градиенте  $0,4 \text{ сек}^{-1}$  (измерения вязкости концентрированных растворов проводились на ротационном вискозиметре типа Шведова, описанном в работе [3]). Эти данные показывают, что не всякое уменьшение растворимости, как и следовало ожидать, приводит к гелеобразованию в полимерных растворах.

Из работ [4] следует, что для гелеобразования в углеводородной среде необходимо понизить растворимость определенных групп, входящих в состав полимера; для сополимера метакриловой кислоты и метилметакрилата это было достигнуто заменой водорода в карбоксильных группах натрием. В связи с этим мы могли полагать, что в метанольных растворах полиметакриловой кислоты тоже возможно гелеобразование при введении в растворы  $\text{NaOH}$ , т. е. при частичной нейтрализации поликислоты. С этой целью мы исследовали удельные вязкости растворов полиметакриловой кислоты в метаноле при концентрациях до 5% и степенях нейтрализации 2,5 и 10%. Растворы полиметакриловой кислоты различной степени нейтрализации готовили введением в метанольный раствор поликислоты метанольного раствора  $\text{NaOH}$ . Удельные вязкости измеряли вискозиметром Оствальда для летучих растворителей при температурах 20 и 55°. Результаты измерений приведены в таблице.

Степень нейтрализации, $\alpha$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Удельная вязкость раствора концентрации (в %)					
		0,5	1	2	3	4	5
0	20	1,24	2,60	7,65	16,4	31,6	54,0
0	55	0,88	1,90	5,75	12,3	23,7	44,0
2	20	1,10	2,55	7,32	15,7	29,1	48,6
2	55	0,84	1,90	5,50	11,6	21,3	35,3
5	20	—	—	—	15,2	28,4	47,1
5	55	—	—	—	10,1	19,5	33,8
10	20	1,05	2,60	6,40	14,3	28,5	780 <i>нуз</i>
10	55	0,70	1,36	3,90	36,6	гель	гель

Как видно из данных таблицы, введение NaOH в относительно разбавленные растворы вызывает уменьшение удельной вязкости по сравнению с растворами, не содержащими NaOH. Это указывает на сворачивание полимерной цепочки в растворе, обусловленное уменьшением растворимости частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты в метаноле. Снижение растворимости полиметакриловой кислоты в метаноле при ее нейтрализации следует и из того, что введение в 3%-ный метанольный раствор NaOH в количестве, отвечающем 15%-ной нейтрализации, приводит к выпадению осадка. Таким образом, если в случае водных растворов полиметакриловой кислоты NaOH повышает степень диссоциации поликислоты и увеличивает ее растворимость [2], то в случае метанольных растворов наблюдается обратное явление. Интересно, однако, отметить, что общая закономерность изменения удельной вязкости метанольных растворов нейтрализованной на 10% полиметакриловой кислоты с концентрацией и температурой такая же, как для водных растворов полиметакриловой кислоты (рис. 1). Падение удельной вязкости при нагревании, начиная с определенной концентрации, сменяется ее ростом, и при определенных концентрациях происходит гелеобразование. Следовательно, существует определенная аналогия механизма гелеобразования в водных растворах полиметакриловой кислоты и в метанольных растворах частично нейтрализованной кислоты. Эта картина подтверждается изменениями мутности метанольных растворов полиметакриловой кислоты с 10%-ной нейтрализацией в зависимости от температуры. Как и в случае водных растворов, рассмотренном нами ранее [2], при нагревании увеличивается мутность исследованных растворов. На рис. 2 представлена зависимость  $1/T$ , где  $T$  — температура, при которой мутность достигает 100% от логарифма концентрации раствора. Термоплата агрегации, рассчитанная из этих данных методом, примененным нами ранее, составляет величину 20,6 *ккал/моль*, т. е. близка к найденной для водных растворов.

Уменьшение удельной вязкости метанольных растворов полиметакриловой кислоты с увеличением степени нейтрализации и наступление гелеобразования при определенных концентрациях и температурах отчетливо показывают, что в данном случае происходит уменьшение растворимости полимера в растворителе.

Мы установили также, что гелеобразование в метанольных растворах полиметакриловой кислоты может быть вызвано и введением в растворы окиси стронция в количестве 5% на карбоксильные группы поликислоты. 1%-ный раствор с добавкой 5% SrO имеет удельную вязкость: при  $20^{\circ}$  — 1,92 и при  $55^{\circ}$  — 1,38. Эти значения намного ниже удельных вязкостей метанольных растворов чистой полиметакриловой кислоты и свидетельствуют о дополнительном сворачивании молекулы при введении SrO, очевидно, за счет образования внутримолекулярных связей. Но уже 2%-ный раствор с добавкой 5% SrO при комнатной температуре весьма напоминает гель по своему поведению (наличие упругости), хотя и явля-

ется текучим с абсолютной вязкостью 0,29 нз при градиенте скорости сдвига 0,4 сек<sup>-1</sup> и 0,247 нз при 31,4 сек<sup>-1</sup>. Раствор 3%-ной концентрации с тем же количеством добавки — типичная гелеобразующая система с вязкостью около 11 500 нз (при градиенте скорости сдвига 0,4 сек<sup>-1</sup>).

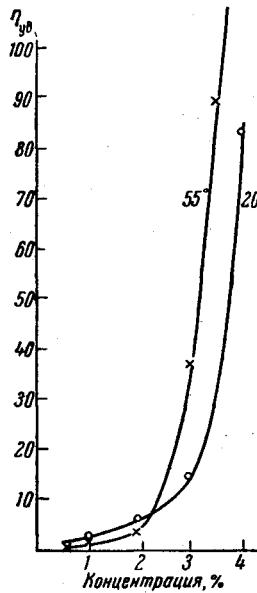


Рис. 1

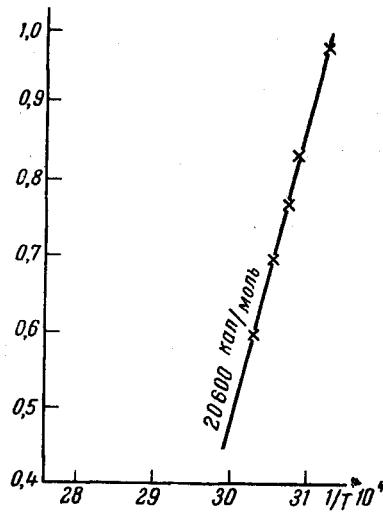


Рис. 2

При этом, в отличие от растворов с добавками NaOH, гелеобразование при введении SrO происходит уже при комнатной температуре. Визуальные наблюдения показали, что нагревание этих систем не изменяет их мутности. Это указывает на другой механизм гелеобразования в рассматриваемом случае. Мы предполагаем, что в случае введения в растворы добавок SrO гелеобразование обусловлено связыванием макромолекул за счет взаимодействия металла с двумя карбоксильными группами. Процесс гелеобразования происходит здесь по тому же механизму, который рассмотрен в работах [4]. Гелеобразование в метанольных растворах в присутствии NaOH зависит от понижения растворимости групп COONa в метаноле, приводящего к их взаимодействию и выделению в микрообъемах. Эти взаимодействующие группы и являются, очевидно, узлами сетчатой структуры геля. Механизм гелеобразования в данном случае аналогичен механизму гелеобразования в водных растворах полиметакриловой кислоты при нагревании.

Таким образом, на основании полученных нами в настоящей работе, а также опубликованных ранее результатов, мы приходим к выводу, что условием гелеобразования в исследованных системах является различие растворимости в данном растворителе отдельных групп, входящих в состав полимерной цепи. Этот вывод соответствует утверждениям, сделанным в работе [5].

### Выводы

1. При нагревании метанольных растворов полиметакриловой кислоты, нейтрализованной на 10%, начиная с 5%-ной концентрации раствора наблюдается гелеобразование.

2. Гелеобразование в метанольных растворах полиметакриловой кислоты может быть вызвано при комнатной температуре введением в растворы 3%-ной концентрации и выше добавок оксида стронция в количестве 5% на карбоксильные группы.

3. Предполагается, что общим условием гелеобразования в исследованных растворах является изменение растворимости в данном растворителе тех или иных групп, входящих в состав молекулы полимера.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
16 III 1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 88, 1959.
2. Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Е. А. Андрющенко, Высокомолек. соед., 1, 425, 1959.
3. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 18, 429, 1956.
4. Н. Ф. Прощлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 20, 199, 1958.
5. С. М. Липатов, Доклад на Всесоюзной конференции по колloidной химии, Тбилиси, 1958.

#### GEL FORMATION IN METHANOL SOLUTIONS OF POLYMETHACRYLIC ACID

*Yu. S. Lipatov and P. I. Zubov*

#### Summary

The specific viscosity of methanol solutions of polymethacrylic acid at concentrations up to 5% has been investigated at 20 and 55° with respect to the degree of neutralization. It has been found that addition of NaOH to a solution of low concentration leads to decrease in the specific viscosity owing to decrease in solubility in methanol of the partially neutralized polymethacrylic acid and coiling of the polymer chain. At concentrations above 5% and degree of neutralization 10% gel formation takes place on heating. The heat of aggregation is about 20000 cal/mole. Gel formation in methanol solutions of polymethacrylic acid is observed to take place at room temperature on adding strontium oxide to 3% solutions in amounts comprising 5% with respect to the carboxyl groups. The conclusion has been drawn that a general condition for gel formation is the change of solubility in the given solvent of constituent groups of the polymer molecule.