

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

С. М. Кочергин, В. П. Барабанов

Известно, что растворы полиэлектролитов обладают аномальной зависимостью числа вязкости от концентрации. Вязкость растворов возрастает вследствие конформационных изменений молекул растворенного полимера, вызванных электростатическим отталкиванием ионизированных групп. Впервые особенности вязкости такого рода соединений были исследованы Штаудингером [1]. Фуасс на примере бромида поли-4-винил *N*-*n*-бутилпиридиния [2, 3, 4], а в дальнейшем Шейфген на примере полiamидов предложили теоретические уравнения, описывающие концентрационную зависимость числа вязкости. Была сделана попытка связать изменение числа вязкости с радиусом поликона [3]. Позднее многие авторы [5, 6] на основе изучения вязкости растворов полимеров судили об их полиэлектролитном характере и специфике молекулярных связей.

В настоящее время внимание исследователей начинает привлекать изучение вязкости полиэлектролитов в неводных растворах. Использование неводных растворителей в физико-химических исследованиях позволяет значительно расширить область изучаемых полиэлектролитов.

Нами предпринято исследование вязкости, электропроводности, электролитического переноса методом радиоактивных изотопов и диэлектрической проницаемости неводных растворов сополимеров полиметакриловой кислоты и ее производных для выяснения строения полимера и характера его взаимодействия с растворителем.

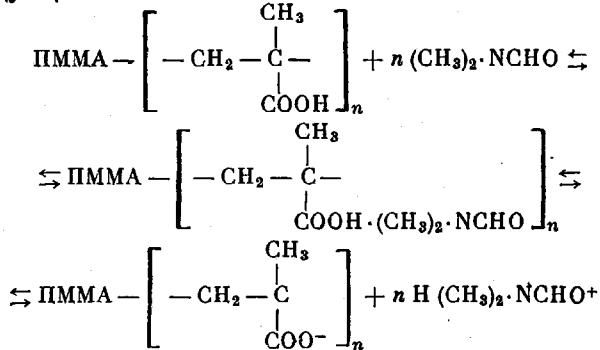
Как объект исследования данный сополимер интересен тем, что может включать в себя различное число карбоксильных кислотных и солевых групп при сохранении определенного числа электротретральных (неионизированных) эфирных групп. При этом введение различного числа карбоксильных групп в сополимер не приводит к однозначному изменению свойств растворов вследствие действия кооперативных сил.

В качестве исследуемых объектов были выбраны растворы следующих сополимеров: полиметилметакрилат — полиметакриловая кислота (ПММА—ПМК), с содержанием кислоты от 1 до 20% от веса всего полимера; полиметилметакрилат — полиметакриловая кислота — полиметакрилат натрия; полиметилметакрилат — полиметакриловая кислота — полиметакрилат кальция.

Для тройных сополимеров количество кислоты также варьировалось от 5 до 20%, число замещенных кислотных групп солевыми от 2 до 5%.

В качестве растворителей были выбраны диметилформамид и ацетон. Проводимые ранее в диметилформамиде электрохимические исследования показали, что он является хорошим протофильтным растворителем [7]. Поэтому в нем возможно изучение полиэлектролитных свойств сополимеров, в которых определяющими группами являются карбоксильные.

Картину сольволиза исследуемого сополимера с диметилформамидом можно представить по следующей схеме:



Второй растворитель — ацетон, также достаточно полярен, но отличается от диметилформамида меньшей способностью к образованию водородных связей с сополимером. Сопоставление результатов исследований в диметилформамиде и ацетоне позволяет выявить влияние природы растворителя на характер поведения полизелектролита в неводном растворе.

В настоящем сообщении изложены результаты вискозиметрических исследований растворов названных выше сополимеров.

Экспериментальная часть

Метакриловую кислоту и метилметакрилат очищали двойной перегонкой под вакуумом. Метакрилат натрия и метакрилат кальция готовили из уксуснокислых солей при взаимодействии последних с метакриловой кислотой и дальнейшей отмывкой этиловым эфиром. Сополимеризацию проводили в блоке. Полученные сополимеры дважды переосаждали из ацетоно-метанольных растворов гексаном. Была взята фракция молекулярного веса порядка 500 тысяч¹.

Тщательно промытые и высушенные фракции подвергали химическому анализу на метаксильные группы и металлы.

Диметилформамид выдерживали над прокаленной окисью кальция в течение нескольких суток и подвергали перегонке вначале при атмосферном давлении с дефлгматором, а затем под вакуумом. Ацетон очищали общепринятыми химическими методами и окончательно обезвоживали после многократной перегонки электролизом. Критерием чистоты для обоих растворов служила электропроводность. Диметилформамид — $\kappa_{25} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ ом}^{-1}$, ацетон — $\kappa_{25} = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ ом}^{-1}$.

Для измерения вязкости были выбраны два вискозиметра Оствальда. Время истечения растворителя соответственно 100 и 160 сек.

Исследуемые растворы были в пределах концентраций от 1,5 г/100 мл до 0,01 г/100 мл. При изучении температурной зависимости вязкости измерения проводили при установлении температурного равновесия в течение 1 часа. Измерения проводились при нагревании и при охлаждении раствора. Значение вязкости отмечали в интервале температур от 25 до 70° для растворов в диметилформамиде и от 25 до 40° для ацетоновых растворов.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Концентрационная зависимость числа вязкости растворов двойных сополимеров. На рис. 1 приведены кривые, показывающие зависимость числа вязкости от концентрации для сополимеров различного состава. Во всех случаях наблюдается тенденция возрастания числа вязкости при разбавлении, характерная для полизелектролитов. Объяснение следует искать в том, что в данной системе при достижении определенной концентрации раствора наступает значительное увеличение ионизации макромолекулы.

Двойные сополимеры ПММА-ПМК с содержанием 5 и 15% полиметакриловой кислоты обнаруживают наличие минимума на кривых вязкости. Правая часть кривой отвечает такой концентрации раствора, при которой еще не проявляются электролитные свойства, и уменьшение числа вязкости объясняется разрушением образовавшихся подвижных ассоциатов. При дальнейшем разведении вследствие ионизации увеличивается размер макромолекулы, и число вязкости возрастает. Левая ветвь кривой подчиняется уравнению Фуосса [8] и в преобразованной форме представляет собой прямую, что показано на рис. 2. Необходимо отметить, что минимум на кривых отвечает примерно одинаковой эквивалентной концентрации (0,002 N), рассчитанной на число карбоксильных групп. Следовательно, число карбоксильных групп определяет поведение сополимера в растворе.

Интересные данные приносит сопоставление вязкости растворов одинаковой весовой концентрации, приготовленных из полимеров различного состава. На рис. 3 приведена зависимость удельной вязкости от содержания кислоты в сополимере для растворов одинаковой молярной концентрации. Из графика следует, что удельная вязкость сильно возрастает при увеличении кислоты в сополимере. Эта картина аналогична возрастанию

¹ Молекулярные веса были определены в лаборатории полимеризационных процессов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова. В связи с этим приносим благодарность Н. В. Маклековой и Н. И. Новиковой за помощь в работе.

вязкости при увеличении степени нейтрализации растворов полиакриловой кислоты [1]. Очевидно, здесь также при увеличении числа кислотных групп увеличивается ионизация. Вместе с этим изменение вязкости может быть обязано и возникновению дополнительных связей (например, водородных) между карбоксильными группами полимера и растворителем.

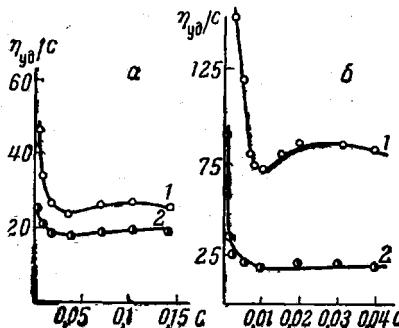


Рис. 1

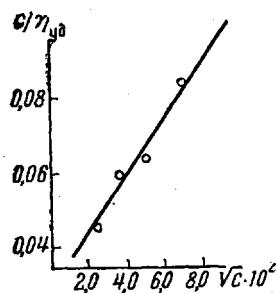


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость числа вязкости раствора сополимеров ПММА-ПМК:
а — 5% ПМК; б — 15% ПМК; 1 — в диметилформамиде, 2 — в ацетоне

Рис. 2. Концентрационная зависимость величины, обратной числу вязкости растворов сополимера 15% ПМК

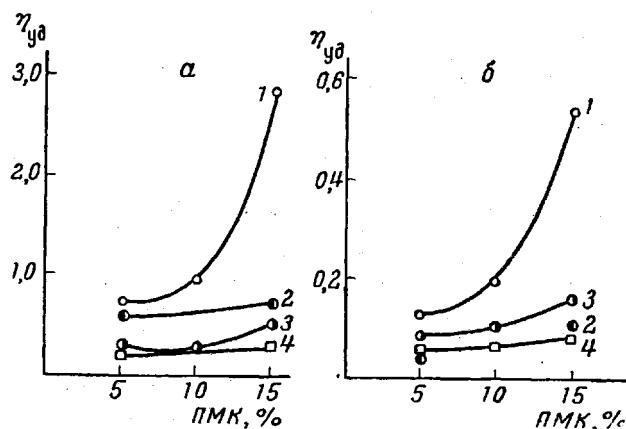


Рис. 3. Зависимость удельной вязкости от содержания кислоты в сополимере: а — 0,35 г/100 мл; б — 0,043 г/100 мл:

1 — ПММА-ПМК в диметилформамиде; 2 — ПММА-ПМК в ацетоне; 3 — с метакрилатом натрия; 4 — с метакрилатом кальция

Исследование вязкости растворов сополимеров в ацетоне показало, что удельная вязкость растворов снижается, особенно для сополимеров с большим содержанием кислоты (15% ПМК). При этом не происходит значительного изменения удельной вязкости при введении новых кислотных групп, как это имело место в диметилформамиде (см. рис. 3).

Концентрационная зависимость числа вязкости растворов тройных сополимеров. Тройные сополимеры метакрилата натрия и метакрилата кальция по своим свойствам отличаются от сополимеров типа ПММА-ПМК. Так, они нерастворимы в ацетоне, метилэтилкетоне, этилацетате, но хорошо растворимы в диметилформамиде.

Опыты показали, что удельная вязкость растворов тройных сополимеров по сравнению с сополимерами ПММА-ПМК значительно ниже (рис. 4).

Для тройных сополимеров не наблюдается и образования резких минимумов на кривых: число вязкости — концентрация. Однако при значительном разбавлении число вязкости резко растет, и раствор проявляет характерные полиэлектролитные свойства. Замена 2% кислотных групп солевыми приводит к резкому падению вязкости растворов, при этом вязкость в дальнейшем изменяется уже незначительно с увеличением числа карбоксильных групп.

Из рис. 4 видно изменение удельной вязкости растворов различных сополимеров, в которых метакриловая кислота на 5% замещена метакрилатом натрия.

Явление снижения вязкости тройных солевых сополимеров по сравнению с двойными может быть объяснено для раз-

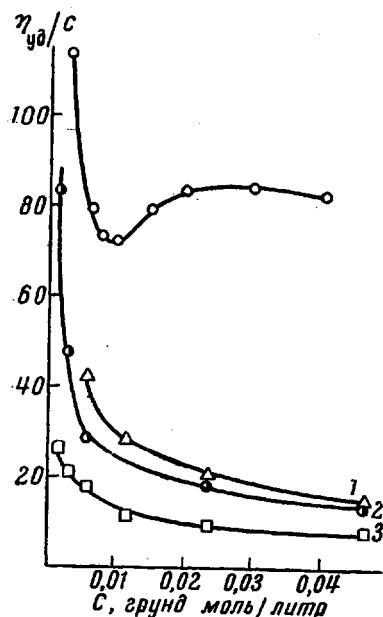


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость числа вязкости растворов тройных сополимеров в диметилформамиде:

1—2% метакрилата натрия; 2—5% метакрилата натрия; 3—5% метакрилата кальция (вверху для сравнения приведена для сополимера ПММА-ПМК)

Рис. 5. Температурная зависимость удельной вязкости раствора сополимера ПММА-ПМК (а) и растворов тройных сополимеров (б)

Цифрами указаны концентрации в г/100 мл

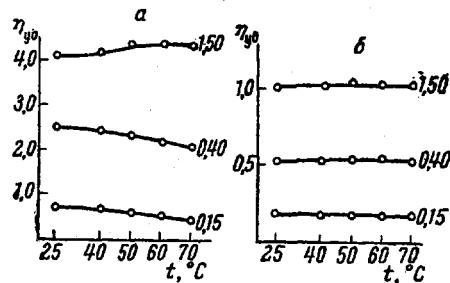


Рис. 5

ных металлов по-разному. Каргин, Зубов и Прошикова [9] при титровании окисью стронция растворов сополимеров полиметилметакрилат — полиметакриловая кислота объясняли снижение вязкости за счет образования дополнительных связей. В нашем случае при введении кальция также происходит образование спивок отдельных звеньев макромолекул и возникает более компактный полимерный клубок.

Для сополимера с введенным метакрилатом натрия возникновение компактных структур может быть объяснено различным характером взаимодействия солевых и кислотных групп сополимера с растворителем. Рассмотренное специфическое поведение тройных сополимеров в растворе объясняет и их худшую растворимость в ряде растворителей.

Температурная зависимость вязкости растворов двойных и тройных сополимеров. На значительную лабильность двойных сополимеров по сравнению с тройными указывают и температурные зависимости удельной вязкости. На рис. 5, а приведены кривые изменения вязкости раствора сополимеров ПММА-ПМК в интервале температур от 25 до 70°. Для растворов концентраций 0,15 г/100 мл удельная вязкость при повышении температуры падает, при концентрации 1,5 г/100 мл несколько возрастает. Возрастание вязкости объясняется, с одной стороны, иным взаимодействием растворителя с полимером при повышении температуры, с другой стороны — образованием при данной концентрации полимера в растворе более устойчи-

вых межмолекулярных связей [10]. Для разбавленных растворов возможность образования таких связей значительно меньшая, и удельная вязкость поэтому падает.

На рис. 5, б приведены кривые температурной зависимости удельной вязкости для растворов сополимеров с введенными солевыми группами. Из графика видно, что для концентрированных и для разбавленных растворов удельная вязкость почти не изменяется с повышением температуры. Это также указывает на то, что внутримолекулярные связи, образованные за счет лиофобного характера солевых групп, оказываются более устойчивыми, чем связи между растворителем и карбоксильными группами.

Выводы

1. Вискозиметрическим исследованием растворов сополимеров полиметакриловой кислоты и ее производных установлен полиэлектролитный характер данных соединений. Показано различие в свойствах растворов сополимеров в зависимости от типа растворителя.

2. Найдено, что изменение вязкости растворов определяется числом карбоксильных групп полимера. Введение в сополимер метакриловой кислоты до 15% приводит к резкому возрастанию удельной вязкости раствора, а введение небольших количеств метакрилата натрия или кальция — к ее значительному понижению.

3. Показано, что двойные сополимеры значительно лабильнее тройных. Поведение же растворов тройных сополимеров определяется металлом введенной соли. Различие в свойствах растворов сополимеров различного состава указывает на специфический характер состояния макромолекулы в растворе.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штайднер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, 1935.
2. R. Fuoss, U. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
3. R. Fuoss, U. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 802, 1948.
4. R. Fuoss, G. Cathers, J. Polymer Sci., 4, 97, 1949.
5. Г. Эйзенберг, Р. Фусс, Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, 1958, стр. 11—62.
6. В. А. Каргин, С. Я. Мирлина, А. Д. Атипина, Высокомолек. соед., 1, 1428, 1949.
7. V. Deal, G. Weld, Anal. Chem., 28, 798, 1956.
8. R. Fuoss, Disc. Faraday Soc., 11, 125, 1951.
9. В. А. Каргин, П. И. Зубов, Н. Ф. Прошликова, Коллоидн. ж., 20, 199, 1958.
10. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 1, 711, 1959.

STUDIES OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS OF POLYMERIC ELECTROLYTES.

I. SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF POLYMETHACRYLIC ACID AND ITS DERIVATIVES BY VISCOMETRY

S. M. Kochergin, V. P. Barabanov

Summary

The polyelectrolyte nature of copolymers of polymethacrylic acid and its derivatives has been revealed by viscometric study of its solutions. It has been shown that the properties of the solutions of these copolymers differ, depending upon the solvent. The viscosity of the solutions has been shown to be determined by the number of carboxyl groups of the polymer. Addition of methacrylic acid to the polymer in amounts up to 15% leads to a sharp increase in specific viscosity of the solution, whereas addition of small amounts of sodium or calcium methacrylate leads to its considerable decrease. Double copolymers are much more labile than triple. The behavior of solutions of triple copolymers is determined by the metal of the incorporated salt. The difference in properties of solutions of copolymers of different composition points out to the specific nature of the state of the macromolecules in solution.