

УДК 678.01 : 53 + 678.744

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВЕТОРАССЕЯНИЯ  
И ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

**E. A. Каневская, П. И. Зубов, Л. В. Иванова,  
Ю. С. Липатов**

В связи с исследованием процессов структурообразования в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты, проведенным нами ранее [1, 2], представляло интерес изучение разбавленных растворов для получения сведений о характере взаимодействия полиметакриловой кислоты с различными растворителями, температурной зависимости такого взаимодействия и влияния температуры и природы растворителя на размер молекуллярных клубков.

Для оценки взаимодействия полимера с растворителем, согласно работам [3—5], может служить величина второго вириального коэффициента, полученного методом светорассеяния. Метод светорассеяния позволяет определять также значения  $\bar{M}_w$  и размеры макромолекул. Поэтому разбавленные растворы полиметакриловой кислоты изучались методом светорассеяния и полученные результаты сравнивались с результатами вискозиметрических исследований.

**Эксперимент и обсуждение результатов**

Для измерения светорассеяния и вязкости использовали полиметакриловую кислоту (ПМАК) средневязкостного молекулярного веса 400 000. Определение показателей преломления растворов проводили при помощи рефрактометра ИРФ-23 по зеленой линии ртутного спектра. Значения инкрементов показателей преломления для всех исследованных растворов не зависят от температуры в исследованном интервале температур от 20 до 60°. Результаты измерений приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

**Оптические характеристики растворов  
полиметакриловой кислоты**

Растворитель	$dn/dc$ , см <sup>3</sup> /г	$n_0$	$k \cdot 10^4$
0,5 н. водный NaCl	0,183	1,339	2,2
0,05 н. водный NaCl	0,168	1,335	1,85
Метанол	0,134	1,328	1,165
0,5 M водная мочевина	0,152	1,337	1,523
Вода с $\alpha=80\%$ NaOH	0,243	1,334	3,76

Светорассеяние растворов определяли фото-гонио-диффузометром фирмы SOFICA по шкале зеркального гальванометра. Измерения проводили с зеленой линией ртутного спектра  $\lambda = 546$  м. Температуру регулировали путем циркуляции воды из ультратермостата в рубашке камеры, наполненной бензolem, в которую погружали измерительную ячейку. Светорассеяние растворителей измеряли при всех температурах и вычитали из рассеяния растворов. Вязкость разбавленных растворов определяли вискозиметром Убеллоде с подвешенным уровнем.

Для растворов неионизированной полиметакриловой кислоты значения характеристических вязкостей находили обычным способом экстраполяцией значения  $\eta_{уд} / c$  к нулевой концентрации, где  $c$  выражена в  $g/100 \text{ мл}$ . Для растворов полиметакриловой кислоты в воде, а также с добавками мочевины и щелочи, где проявлялись ее электролитные свойства, зависимость  $\eta_{уд} / c$  от  $c$  может быть, согласно работам [6, 7], представлена выражением

$$\eta_{уд} / c = \frac{A}{1 + B V c} .$$

Значение  $A$  соответствует характеристической вязкости. В этом случае наблюдается линейная зависимость  $c / \eta_{уд}$  от  $Vc$ , что дает возможность более точного определения характеристических вязкостей.

Для растворов полиметакриловой кислоты в 0,05 н. водном NaCl, в 0,5 н. водном NaCl и метаноле интенсивность светорассеяния измеряли в диапазоне углов от  $30^\circ$  до  $150^\circ$  и результаты измерений обрабатывали по методу Цимма [8, 9].

Данные, полученные из температурной зависимости светорассеяния для этих растворов, суммированы в табл. 2.

Таблица 2

Температурная зависимость светорассеяния полиметакриловой кислоты в различных растворителях

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\bar{M}_w$	$\bar{\varphi}, \text{ А}$	$\bar{r}_z, \text{ А}$	$B \cdot 10^4, \text{ см}^3/\text{г}^2$
0,05 н.водный NaCl	20	507 000	620	1520	1,465
	35	507 000	576	1410	0,8
	50	503 000	547	1340	0,255
	60	500 000	520	1270	0
0,5 н.водный NaCl	20	510 000	574	1400	0,96
	30	510 000	505	1240	0,49
	40	510 000	473	1160	0,1
Метанол	20	518 000	760	1860	2,47
	30	518 000	750	1830	2,37
	40	515 000	730	1760	2,37

Результаты измерений интенсивности светорассеяния для растворов полиметакриловой кислоты в 0,05 н. водном NaCl при 20, 35, 50 и  $60^\circ$  приведены на рис. 1.

Как видно из приведенных данных, значение  $\bar{M}_w$  не зависит от температуры в исследованной области температур. Это свидетельствует о том, что разбавленные растворы полиметакриловой кислоты являются молекулярными истинными растворами.

С повышением температуры наблюдается постепенное уменьшение второго вириального коэффициента и, следовательно, ухудшение взаимодействия полимера с растворителем. При этом зависимость  $B$  от  $1/T^\circ\text{K}$  линейна и значение  $\theta$ -точки полиметакриловой кислоты в 0,05 н. водном NaCl соответствует  $68^\circ$ . Симбатно с ухудшением взаимодействия полимера с растворителем происходит и уменьшение размеров молекулярных клубков в растворе, что видно из уменьшения среднеквадратичного расстояния между концами макромолекул и среднеквадратичного радиуса вращения с повышением температуры. Аналогичные закономерности были получены в работе [10] при исследовании температурной зависимости светорассеяния под углом  $90^\circ$  и характеристических вязкостей узкой фракции полиметакриловой кислоты в 0,02 н. водном HCl.

Увеличение количества NaCl, добавленного в водные растворы полиметакриловой кислоты, приводит к дальнейшему уменьшению второго вириального коэффициента и размера макромолекул. Это видно из данных о светорассеянии растворов полиметакриловой кислоты в 0,5 н. водном NaCl, которые приведены в табл. 2. В этом случае также наблюдается линейная зависимость  $B$  от  $1/T^\circ\text{K}$ , но значение  $\theta$ -точки равно  $43^\circ$ . При дальнейшем повышении температуры мутность растворов обнаруживала

изменение во времени, при этом наблюдалось также резкое возрастание  $\bar{M}_w$ . Все это говорит о явлении агрегации при температурах выше точки Флори.

С увеличением степени диссоциации полиметакриловой кислоты при введении добавок NaOH в водные растворы, происходит, согласно работе [11], увеличение второго вириального коэффициента. Нами было проведено исследование температурной зависимости второго вириального коэффициента растворов фракции полиметакриловой кислоты  $\bar{M}_w = 500\,000$  степенью нейтрализации  $\alpha = 80\%$  NaOH путем изучения светорассеяния

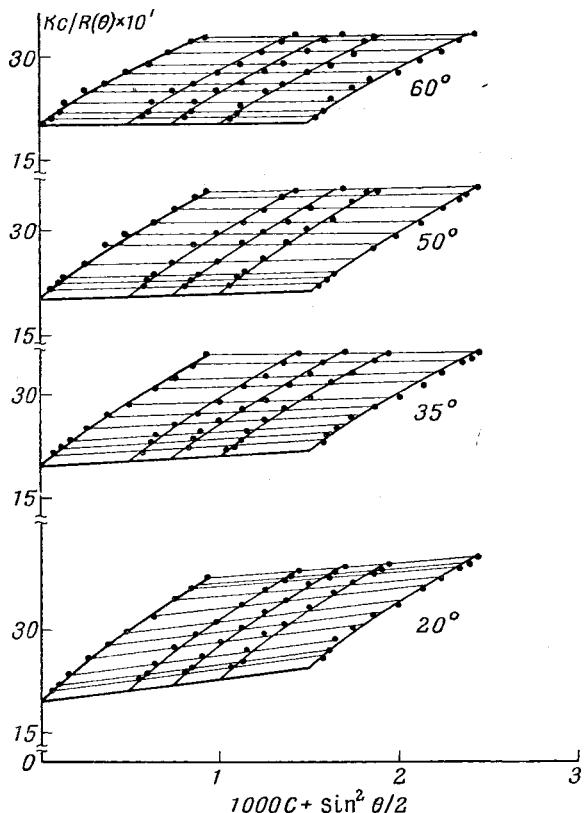


Рис. 1. Температурная зависимость светорассеяния растворов полиметакриловой кислоты в 0,05 н. водном NaCl

под углом  $90^\circ$ . При этом было обнаружено, что значение второго вириального коэффициента составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}^2$  и практически не зависит от температуры при изменении ее от 20 до  $60^\circ$ . Значения второго вириального коэффициента определяли по участкам прямолинейной зависимости  $K_c / R_{90}$  от  $c$ , которая наблюдалась, начиная с концентрации выше 0,1 %. Для растворов полиметакриловой кислоты в 0,5 M водном растворе мочевины исследование температурной зависимости второго вириального коэффициента проводили так же, как и для нейтрализованных растворов. Значения вириальных коэффициентов  $B$ : при  $20^\circ 1,62 \cdot 10^{-4}$ ; при  $40^\circ 1,38 \cdot 10^{-4}$  и при  $60^\circ 1,25 \cdot 10^{-4}$ . Это показывает, что для полиметакриловой кислоты в 0,5 M водной мочевине  $B$  несколько уменьшается при нагревании, но значительно меньше, чем для растворов с добавками NaCl.

Представляло интерес исследование влияния природы растворителя на температурную зависимость светорассеяния растворов полиметакриловой кислоты. На рис. 2 приведены диаграммы Цимма для метанольных растворов

ров полиметакриловой кислоты при 20 и 40°. Молекулярные характеристики, а также значения  $\bar{M}_w$  и  $B$  представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что величина  $\bar{M}_w$  не зависит от температуры и находится в хорошем согласии со значениями, полученными для растворов полиметакриловой кислоты в 0,5 и 0,05 н. водных растворах NaCl. Значение второго вириального коэффициента и размер макромолекул метанольных растворов выше, чем для водных растворов с добавками

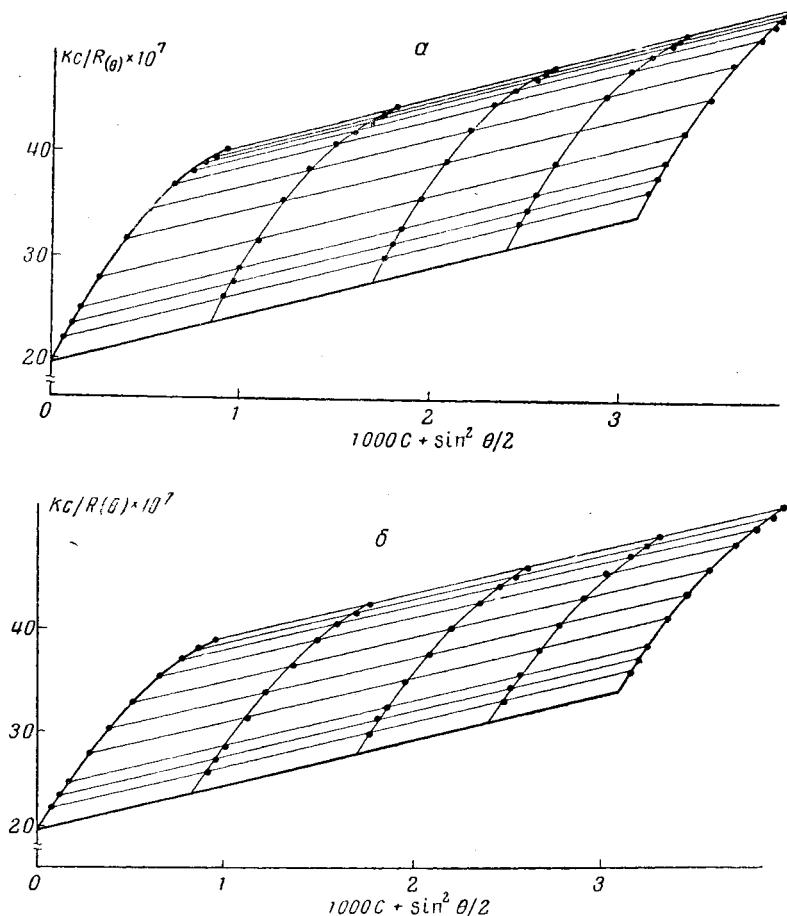


Рис. 2. Температурная зависимость светорассеяния метанольных растворов полиметакриловой кислоты при 20 (а) и 40° (б)

NaCl. Следовательно, метанол обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к полиметакриловой кислоте, чем водные растворы NaCl. Величина второго вириального коэффициента метанольных растворов, так же как и нейтрализованных растворов, практически не меняется с повышением температуры. Уменьшение размеров макромолекул полиметакриловой кислоты в метанольных растворах с повышением температуры может быть объяснено увеличением гибкости макромолекул за счет энергии теплового движения.

Таким образом, из изучения светорассеяния и его температурной зависимости для растворов полиметакриловой кислоты следует, что в водных растворах с добавками NaCl происходит уменьшение второго вириального коэффициента с повышением температуры, тогда как для метанольных и нейтрализованных растворов  $B$  почти не изменяется. Для растворов поли-

метакриловой кислоты в 0,5 M водной мочевине В при нагревании несколько уменьшается, но в значительно меньшей степени, чем для растворов с добавками NaCl.

Повышение температуры для водных растворов с добавками NaCl приводит к большему сжатию молекулярных клубков по сравнению с метанольными растворами. В прямом соответствии с этими результатами находятся значения характеристических вязкостей и их температурная зависимость. Результаты температурной зависимости характеристических

Таблица 3

Температурная зависимость характеристических вязкостей полиметакриловой кислоты для метанольных и водных растворов с различными добавками

Растворитель	Temperatura, °C					$d(\lg[\eta])/dT$
	20	30	35	40	50	
Вода	2,38	2,08	—	1,79	1,57	$-6 \cdot 10^{-3}$
0,05 н.водный раствор NaCl	0,36	0,293	—	0,235	0,183	$-9,8 \cdot 10^{-3}$
0,5 н.водный раствор NaCl	0,28	0,172	0,13	0,086	—	$-25,7 \cdot 10^{-3}$
0,5 M водный раствор мочевины	2,95	2,38	—	2,09	1,78	$-7,3 \cdot 10^{-3}$
Метанол	1,76	1,66	—	1,58	1,50	$-2,33 \cdot 10^{-3}$
Водный раствор с $\alpha = 80\%$ NaOH	147	—	128,3	—	114	$-3,33 \cdot 10^{-3}$

вязкостей разбавленных растворов полиметакриловой кислоты и значения температурного коэффициента вязкости  $d(\lg[\eta]) / dT$  представлены в табл. 3.

Согласно данным, приведенным в табл. 3, для метанольных растворов полиметакриловой кислоты характеристические вязкости при всех температурах выше, чем для растворов с добавками NaCl. Наибольшее значение характеристическая вязкость имеет для нейтрализованных растворов, а наименьшее — для раствора в 0,5 н. водном NaCl.

Для разбавленных водных растворов полиметакриловой кислоты и растворов в 0,5 M водной мочевине характеристические вязкости больше, чем для метанольных растворов. Однако уже для растворов полиметакриловой кислоты концентрации  $c = 0,3 \text{ г} / 100 \text{ мл}$  соотношение между удельными вязкостями в этих растворителях существенно изменяется. Значения удельных вязкостей и их температурная зависимость для метанольных и водных растворов полиметакриловой кислоты с различными низкомолекулярными добавками для  $c = 0,3 \text{ г} / 100 \text{ мл}$  представлены в табл. 4.

Таблица 4

Температурная зависимость удельных вязкостей метанольных и водных растворов полиметакриловой кислоты с различными низкомолекулярными добавками для  $c = 0,3 \text{ г}/100 \text{ мл}$

Растворитель	Temperatura, °C				
	20	30	35	40	50
Вода	0,208	0,17	—	0,14	0,112
0,05 н.водный NaCl	0,108	0,091	—	0,074	0,06
0,5 н.водный NaCl	0,092	0,068	0,056	0,043	—
0,5 M водная мочевина	0,186	0,165	—	0,136	0,11
Метанол	0,53	0,5	—	0,47	0,45
Водный раствор с $\alpha = 80\%$ NaOH	7,72	—	7,57	—	7,38

Как видно из приведенных данных, удельные вязкости метанольных растворов полиметакриловой кислоты значительно больше удельных вязкостей водных растворов и растворов с добавками мочевины при всех температурах. Очевидно, что такое поведение обусловлено электролитными свойствами полиметакриловой кислоты в водных растворах. В предельно разбавленных растворах большие значения  $[\eta]$  вязкостей, по сравнению с метанольными растворами, связаны с диссоциацией карбоксильных групп полиметакриловой кислоты. По мере увеличения концентрации раствора уменьшается степень диссоциации полиметакриловой кислоты из-за возрастания ионной силы раствора, что приводит в свою очередь к уменьшению взаимодействия полимера с растворителем и вследствие этого к уменьшению удельных вязкостей.

Следовательно, взаимодействие полиметакриловой кислоты с растворителями, в которых проявляются ее электролитные свойства, резко уменьшается с увеличением концентрации раствора. Повышение температуры для разбавленных растворов во всех случаях приводит к понижению характеристических и удельных вязкостей. Наименьшее значение температурный коэффициент вязкости  $d(\lg[\eta]) / dT$  имеет для метанольных и нейтрализованных растворов полиметакриловой кислоты, у которых второй вириальный коэффициент с повышением температуры не изменяется.

Для растворов с добавками NaCl  $d(\lg[\eta]) / dT$  имеет наибольшее значение, что согласуется с резким уменьшением  $B$  при нагревании. Очевидно, что наибольшее уменьшение размеров макромолекул при нагревании за счет усиления внутримолекулярного взаимодействия наблюдается в термодинамически худшем растворителе, каким в данном случае является 0,5 н. водный раствор NaCl.

Таким образом, из сопоставления данных о температурной зависимости светорассеяния и характеристических вязкостей вытекает, что если в водных растворах полиметакриловой кислоты с добавками NaCl уменьшение взаимодействия полимера с растворителем при нагревании приводит к усилинию взаимодействия в пределах молекулярных клубков, сжатию их и уменьшению характеристической вязкости, то в метанольных и нейтрализованных растворах, в которых взаимодействие полимера с растворителями при нагревании не изменяется, некоторое уменьшение размеров макромолекул и характеристических вязкостей обусловлено увеличением гибкости макромолекул под влиянием теплового движения.

## Выводы

1. Исследована температурная зависимость светорассеяния и характеристической вязкости разбавленных водных растворов с добавками NaCl, NaOH, мочевины, а также метанольных растворов полиметакриловой кислоты.

2. Показано, что при нагревании водных растворов с добавками NaCl и мочевины происходит уменьшение второго вириального коэффициента, в то время как для метанольных и нейтрализованных растворов полиметакриловой кислоты второй вириальный коэффициент с повышением температуры практически не меняется.

3. Установлено, что понижение характеристической вязкости при нагревании водных растворов с добавками NaCl обусловлено уменьшением размеров макромолекул вследствие усиления внутримолекулярных взаимодействий при ухудшении взаимодействия полимера с растворителем. Для метанольных и нейтрализованных растворов полиметакриловой кислоты некоторое уменьшение характеристической вязкости при повышении температуры определяется увеличением гибкости макромолекул под влиянием теплового движения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Ю. С. Липатов, Е. А. Каневская, Докл. АН СССР, **141**, 387, 1964.
2. Е. А. Каневская, Ю. С. Липатов, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **5**, 587, 1963.
3. G. V. Schulz, U. Dole, Z. Elektrochem., **56**, 248, 1952; **57**, 481, 1953.
4. A. A. Тагер, Успехи химии, **27**, 481, 1958.
5. G. V. Schulz, U. Cantow, J. Polymer. Sci., **10**, 79, 1953.
6. R. M. Fuoss, V. P. Strauss, Ann. N. Y. Acad. Sci., **51**, 836, 1949.
7. R. M. Fuoss, V. P. Strauss, J. Polymer. Sci., **3**, 602, 603, 1948.
8. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **16**, 1093, 1099, 1948.
9. F. W. Billmeyer, C. B. ge Thaen, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4763, 1955.
10. A. Silberberg, J. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **23**, 259, 1957.
11. A. Oth, P. Doty, J. Phys. Chem., **56**, 43, 1952.

---

### TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF POLYMETHACRYLIC ACID SOLUTIONS

*E. A. Kanevskaya, P. I. Zubov, L. V. Ivanova, Yu. S. Lipatov*

#### Summary

The temperature dependence of the light scattering and intrinsic viscosity of dilute aqueous solutions of polymethacrylic acid with additions of NaCl, NaOH and urea and of methanolic solutions of polymethacrylic acid has been investigated. On heating aqueous solution with NaCl additions the second virial coefficient diminishes in value, whereas it remains practically constant in the case of methanolic and neutralized solutions. Some reduction of the second virial coefficient also takes place on heating polymethacrylic acid in 0.5 M aqueous urea solution, but to a considerably less extent than with the additions. Increase in temperature in all cases causes a decrease in size of the macromolecules as determined by the light scattering and intrinsic viscosity values. However, whereas for aqueous solutions with NaCl additions a decrease in interaction of the polyacid with the solvent on heating causes an increase in interaction within the limits of the molecular coils, their compression and a fall in the intrinsic viscosity, for methanolic and neutralized solutions a certain decrease in the dimensions of the macromolecules and in the intrinsic viscosity is due to increase in flexibility of the macromolecules under the influence of thermal motion.