

УДК 678.01 : 53 + 678.744

ВЛИЯНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕССЫ АССОЦИАЦИИ
В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Э. Б. Дьяконова, И. С. Охрименко, И. Ф. Ефремов

Исследованию явлений ассоциации в растворах полимеров и выявлению природы сил взаимодействия между макромолекулами посвящен ряд работ, в частности [1—4]. Часто в этих целях в качестве индикатора типа связей используют неэлектролиты, оказывающие сильное влияние на ассоциацию полимеров в растворе. Так, введение различных неэлектролитов в водные растворы полиокси- и поликарбоксипроизводных препятствует образованию нерастворимых в воде гелеобразных осадков, что особенно важно для практики [3, 5].

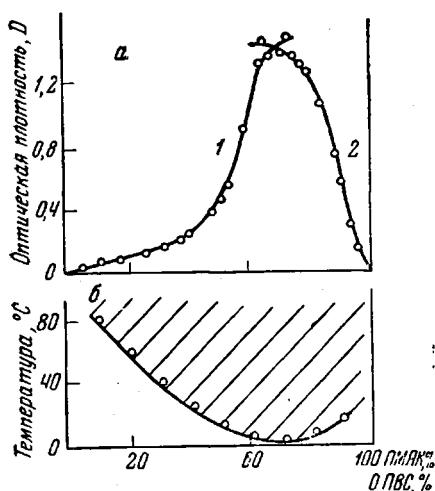
В настоящей статье приводятся результаты исследования смесей 1%-ных водных растворов полиметакриловой кислоты — ПМАК ($M = 87000$) и поливинилового спирта ПВС (щелочного способа омыления, $M = 84000$), содержащих добавки ацетона, диоксана, диметилформамида, метилового, этилового и пропиолового спиртов, а такжеmono-, ди- и триэтиленгликолей. Турбидиметрическое титрование растворов проводили при $20 \pm -0,1^\circ$ в термостатированных кюветах на колориметренефелометре ФЭКН-57 по методике ФХИ им. Л. Я. Карпова [6].

К исходному 1%-ному водному раствору ПВС постепенно добавляли 1%-ный водный раствор ПМАК, что обусловливало постоянство общей концентрации полимеров.

Рис. 1. Зависимость оптической плотности для смеси 1%-ных водных растворов ПМАК и ПВС (а) и температуры расслаивания для смеси 7%-ных растворов (б) от содержания полимера

По мере титрования растворов ПВС оптическая плотность их повышалась и достигала предельного значения D , равного 1,4—1,5 (рис. 1, а, кривая 1). При проведении титрования в обратной последовательности, т. е. при добавлении раствора ПВС к раствору ПМАК, это предельное значение было достигнуто сравнительно быстро (рис. 1, а, кривая 2), причем точка пересечения кривых 1 и 2 отвечала соотношению полимеров (по весу) 70% ПМАК и 30% ПВС.

Увеличение концентрации растворов до 7% и выше приводило к выпадению геля, состав которого (если он получен при комнатной темпера-



туре) не зависит от исходных соотношений полимеров и отвечает стехиометрическому соотношению этих полимеров. При изучении взаимодействия полиоксиэтилена и полиакриловой кислоты также установлен определенный состав ассоциатов [4]. Это указывает, во-первых, на селективный характер возникающих связей между макромолекулами и, во-вторых, на определенную регулярность образующихся структур. Вследствие синерезиса количество воды в геле постепенно уменьшалось, кроме того, образование геля не сопровождалось заметным тепловым эффектом * указывая тем самым на отсутствие в этом процессе фазовых превращений.

Макрогетерогенность, возникшая в результате выпадения геля, исчезает с понижением температуры до -2° [5]. Таким образом, водные растворы

ПМАК и ПВС представляют собою трехкомпонентные расслаивающиеся смеси с нижней критической температурой смешения, которая отвечает также составу 70% ПМАК и 30% ПВС. На рис. 1, б заштрихованная область соответствует двухфазной системе, состоящей из раствора и выделившегося из него геля. Гели, являясь однофазными, обладают микрогетерогенным строением, обусловленным возникновением связей между ПМАК и ПВС, причем связи макромолекул с растворителем, по-видимому, частично сохраняются. Устойчивость последних определяет критическое состояние гелей, т. е. состояние системы, испытывающей замедленный переход в равновесное состояние [7]. Отсюда можно заключить, что микрорасслоение в низконконцентрированных растворах ПМАК и ПВС, характеризуе-

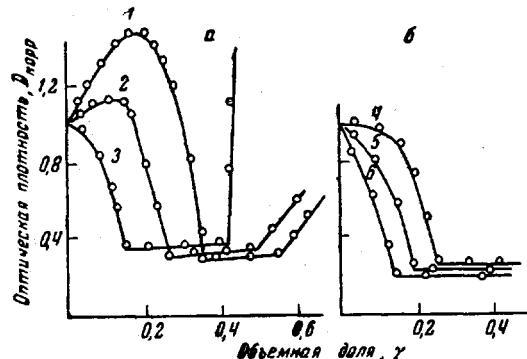


Рис. 3. Зависимость оптической плотности смеси 1%-ных водных растворов ПМАК и ПВС от объемной доли вводимых одноатомных (а) и двухатомных (б) спиртов:

1 — метиловый спирт, 2 — этиловый спирт, 3 — пропи-
ловый спирт, 4 — этиленгликоль, 5 — диэтленгликоль,
6 — триэтленгликоль

мое увеличением оптической плотности, как и в случае концентрированных растворов.

Во всех опытах по изучению влияния неэлектролитов на взаимодействие полимеров применялись растворы, содержащие 0,7% ПМАК и 0,3% ПВС. К этим растворам (после достижения постоянной оптической плотности — через одни сутки) постепенно добавляли неэлектролиты и через каждые 3 мин. производили измерение оптической плотности. На рис. 2—4 на осях ординат нанесены значения исправленной на разбавле-

* Термохимическое исследование гелеобразования проводилось на калориметрической установке в лаборатории К. П. Мищенко. Пользуясь случаем, выражаем ему, а также сотрудникам его лаборатории благодарность.

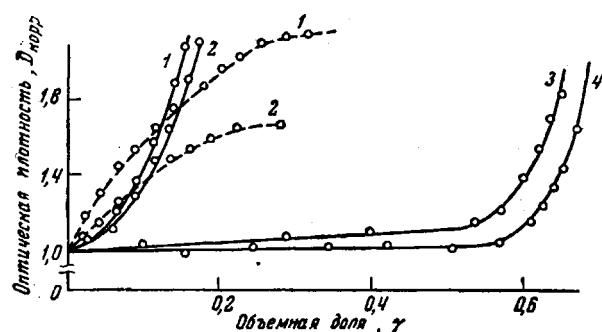


Рис. 2. Зависимость оптической плотности 1%-ных водных растворов ПМАК (пунктирные кривые) и ПВС (сплошные) от объемной доли вводимых неэлектролитов:
1 — диоксан, 2 — ацетон, 3 — метиловый спирт, 4 — этиловый спирт

ность, соответствующую двухфазной системе, состоящей из раствора и выделившегося из него геля. Гели, являясь однофазными, обладают микрогетерогенным строением, обусловленным возникновением связей между ПМАК и ПВС, причем связи макромолекул с растворителем, по-видимому, частично сохраняются. Устойчивость последних определяет критическое состояние гелей, т. е. состояние системы, испытывающей замедленный переход в равновесное состояние [7]. Отсюда можно заключить, что микрорасслоение в низконконцентрированных растворах ПМАК и ПВС, характеризуе-

вызывается межмолекулярной

ние плотности $D_{\text{корр}} = D / (1 - \gamma)$, где γ — объемная доля введенного в раствор неэлектролита [6]. Отлическую плотность исходного раствора полимеров принимали равной единице.

Как следует из представленных данных, влияние неэлектролитов имеет сложный характер. Метиловый и этиловый спирты, не вызывающие осаждения ПМАК из раствора и мало изменяющие растворимость ПВС до

$\gamma \approx 0,6$ (рис. 2), введенные в еще меньших количествах в раствор ПМАК + ПВС, повышают ассоциацию полимеров в растворе $D_{\text{корр}} = f(\gamma)$ почти точно соответствуют максимумам интегральных теплот растворения этих спиртов в воде [8]. Это может быть связано с обычным эффектом высыпания, который отсутствует в случае пропилового спирта, сравнительно слабо взаимодействующего с водой. Последующее растворяющее или стабилизирующее действие спиртов следует, по-видимому, объяснить взаимодействием полярных и неполярных групп полимеров с молекулами неэлектролитов, приводящих к разрыву как водородных связей, существующих между макромолекулами ПМАК и ПВС [3, 5], так и связей, обусловленных дисперсионными силами. О существенной роли дисперсионного взаимодействия говорит и тот факт, что смещение растворов поликарболовой кислоты и ПВС происходит без заметного уменьшения их растворимости [2]. Высказанные соображения подтверждаются и тем, что этот эффект — наибольший для пропилового спирта. Дальнейшее увеличение содержания неэлектролитов (рис. 3, 4) быстро приводит к резкому уменьшению растворимости за счет дегидратации полярных групп полимеров.

Растворяющая способность этиленгликоля, так же как и одноатомных спиртов, увеличивается с усложнением молекулы, что, как известно, связано с усилением поля молекулярных сил [14], приводящим к более прочным связям триэтиленгликоля с полимерами по сравнению с низшими гликолями (рис. 3, б).

Ацетон, диоксан и диметилформамид влияют на растворимость ПМАК + ПВС аналогично пропиловому спирту (рис. 4). На селективное действие этих неэлектролитов по гидрофобным группам разных полимеров с последующим разрывом водородных связей указывает ряд исследователей [9—13]. Однако в нашем случае действие ацетона и диоксана более сложно: неэлектролиты увеличивают растворимость ПМАК + ПВС (рис. 4), но уменьшают ее для каждого растворенного отдельно полимера (рис. 2). Учитывая флюктуацию связей, можно предположить, что уменьшение растворимости обязано преобладанию высыпания над эффектом разрыва связей ПВС—ПВС и ПМАК—ПМАК. Тогда увеличение растворимости должно указывать на то, что связь ПМАК — ПВС в разбавленных водных растворах действительно существует и она легче атакуется неэлектролитами, чем предыдущие связи. Во всяком случае, этот интересный вопрос требует дальнейшего изучения.

Таким образом, ассоциация ПМАК и ПВС в водных растворах обязана, очевидно, как возникновению водородных связей по карбоксил-гидроксильным группам, так и взаимодействию гидрофобных групп.

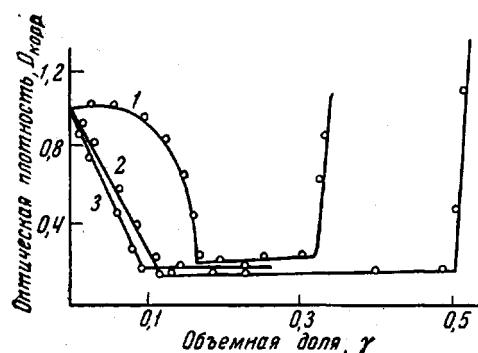


Рис. 4. Зависимость оптической плотности смеси 1%-ных водных растворов ПМАК и ПВС от объемной доли вводимых неэлектролитов] ацетона (1), диоксана (2), диметилформамида (3)

Выводы

1. Максимум оптической плотности 1%-ных водных растворов ПМАК и ПВС связан с ассоциацией полимеров при стехиометрическом отношении их мономерных групп 1 : 1.

2. Водные растворы ПМАК и ПВС представляют собой расслаивающиеся смеси с нижней температурой смешения. Полученные в результате расслаивания гели являются однофазными системами, находящимися в критическом состоянии.

3. Прибавление сравнительно небольших количеств неэлектролитов: простейших одноатомных спиртов, гликолов, ацетона, диоксана и диметилформамида резко уменьшает ассоциацию полимеров. Приведены соображения о механизме действия неэлектролитов на ПМАК и ПВС в водных растворах.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
8 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, И. М. Хомутова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, 1890.
2. H. Kawakami, K. Kawashima, Chem. High Polymer, 17, 273, 1960.
3. K. Z. Smith, A. E. Winslow, D. E. Peterson, Industr. and Engng. Chem., 51, 1961, 1959.
4. F. E. Bailey, R. D. Lundberg, R. W. Callard, J. Polymer Sci., A2, 845, 1964.
5. И. С. Охрименко, Э. Б. Дьяконова, Высокомолек. соед., 6, 1891, 1964.
6. Инструкция по методам определения молекулярного веса полимеров, фракционированию и определению молекулярно-весового распределения, М., 1963, стр. 197.
7. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, М., 1956, 453.
8. М. Вревский, О составе и упругости пара растворов, С.-Петербург, 1911, стр. 45.
9. С. Е. Бреслер, Биохимия, 14, 180, 1949.
10. С. Е. Бреслер, В. П. Кушнер, С. Я. Френкель, Биохимия, 24, 695, 1959.
11. В. А. Альдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 116, 1962.
12. П. Смайтек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 429, 1962.
13. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 47, 1964.
14. И. Ф. Ефремов, Ж. физ. химии, 37, 1001, 1963.

EFFECT OF NON-ELECTROLYTES ON THE ASSOCIATION OF POLYMETHACRYLIC ACID AND POLYVINYL ALCOHOL IN SOLUTION

E. B. Dyakonova, I. S. Okhrimenko, I. F. Efremov

Summary

The results of a nephelometric study of 1% aqueous PMAA and PVA solutions containing additions of acetone, dioxane, dimethylformamide and the simpler monoatomic alcohols and glycols have been presented. It has been shown that addition of these substances in only very small amounts sharply lowers the association of the polymers. Some considerations regarding the mechanism of the effect of non-electrolytes on the behavior of PMAA and PVA in aqueous solutions have been presented. It has been found that a mixture of the aqueous solutions of PMAA and PVA is a three-component system with a lower mixing temperature corresponding to the composition ~ 70% PMAA and ~ 30% PVA. The gels separating out in the layer process are in the critical state.
