

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:539.107

О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ

И. Т. Слюсаров

Полиакриловая кислота (ПАК) представляет собой полиэлектролит, обладающий специфической способностью к значительным конформационным изменениям, благодаря гибкости ее цепей и большой плотности заряда цепи в ионизированном состоянии.

Изучению строения и свойств макромолекул ПАК, ее солей и сополимеров посвящен ряд фундаментальных исследований [1—4]. Однако ни в одном из них не уделялось должного внимания температурной зависимости ее свойств.

В данной работе была исследована концентрационная и температурная зависимость некоторых свойств ПАК с целью установления особых точек или температурных областей конформационных превращений полимера. При этом исследовали разбавленные растворы в области от 0,001 до 1 г/дл. Одновременно было изучено влияние ионизации ПАК и ионной силы раствора на изменение температурной зависимости некоторых свойств, вызванные добавлением определенного количества NaOH и NaCl к водным растворам ПАК.

В указанных пределах концентраций были изучены температурная зависимость вязкости, электропроводности и концентрации водородных ионов водных растворов ПАК в интервале 20—60°, а также температурная зависимость вязкости метанольных растворов в интервале 20—50°.

Экспериментальная часть

ПАК была получена радикальной полимеризацией тщательно очищенной акриловой кислоты n_D^{20} 1,420 в 50%-ном растворе в диоксане в вакууме при 50° в присутствии перекиси бензоила в качестве инициатора в количестве 0,05 вес. % по методике [5]. Для удаления мономера полученный полимер промывали бензолом и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Высушенный полимер растворяли в метаноле и осаждали в диэтиловом эфире.

Молекулярный вес полученного полимера, определенный по характеристической вязкости в диоксане при 30° по формуле $[\eta]=7,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$ [6], равен $2,2 \cdot 10^6$. Определения вязкости, электропроводности и концентрации водородных ионов растворов ПАК проводили с помощью приборов и методик, описанных в работе [7].

Частично нейтрализованные растворы ПАК готовили путем введения в раствор титрованного раствора NaOH. При изучении влияния низкомолекулярного электролита на изменение вязкости и pH водных растворов ПАК применяли поваренную соль марки х. ч.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 правая часть кривой I отвечает такой концентрации раствора, при которой еще не проявляются электролитные свойства, и уменьшение приведенной вязкости объясняется разрушением подвижных ассоциатов.

При дальнейшем разбавлении раствора ПАК вследствие ионизации увеличивается размер макромолекулы, и приведенная вязкость возрастает. Левая часть кривой 1 подчиняется уравнению Фуосса [8] и в преобразованной форме представляет собой прямую (кривая 2), что характерно для полиэлектролитов [9].

На рис. 2—4 представлены результаты измерений температурной зависимости вязкости, электропроводности и рН водных растворов ПАК различной концентрации и различной степени нейтрализации и ионной силы в виде функций логарифма удельной вязкости, логарифма удельной электропроводности от обратной температуры. Температурная зависимость удельной электропроводности для частично нейтрализованных растворов ПАК проиллюстрирована только одной прямой в виде функции логарифма удельной электропроводности от обратной температуры и совмещенной с данными для не нейтрализованного продукта (рис. 3), поскольку, независимо от степени нейтрализации, прямая имеет строго линейный характер.

Из приведенных данных видно, что во всех случаях наблюдаются изломы для $\lg \eta_{уд} = f(1/T)$, $\lg \kappa = f(1/T)$, $pH = f(1/T)$ не нейтрализован-

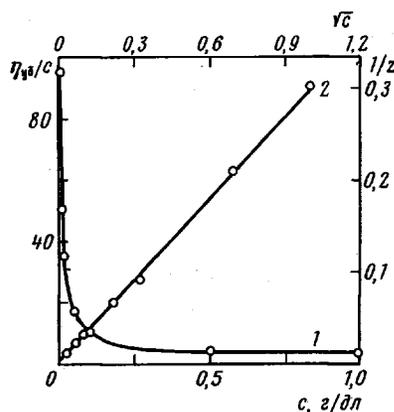


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости водных растворов ПАК

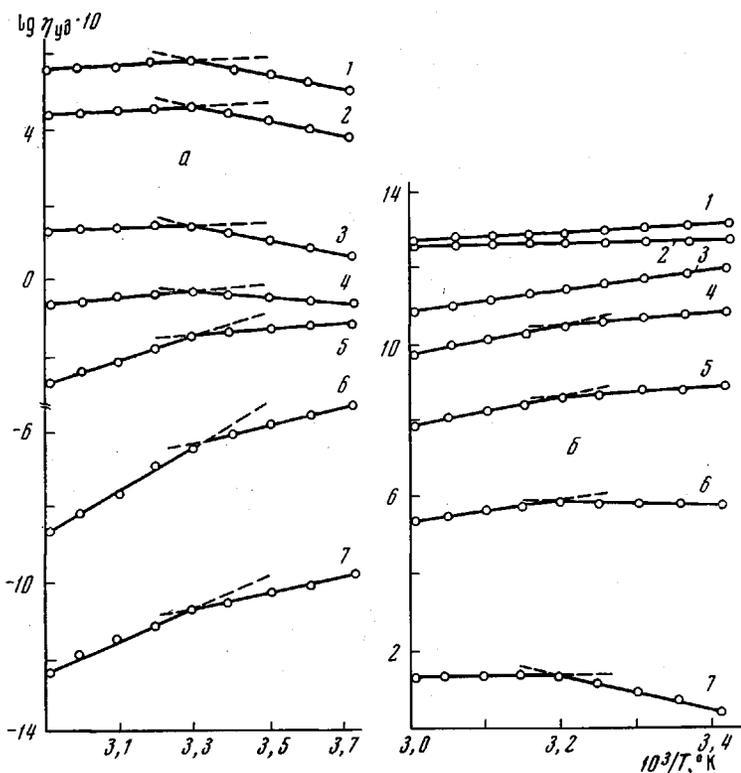


Рис. 2. Зависимость логарифма удельной вязкости η от обратной температуры:

α —концентрация, г/дл: 1—1; 2—0,5; 3—0,1; 4—0,05; 5—0,01; 6—0,005; 7—0,001; б—нейтрализация, %: 1—60; 2—40; 3—80; 4—20; 5—10; 6—5; 7—0 ($c = 0,1$ г/дл)

ной ПАК в области 40°. Резкость обнаруженных отклонений от прямолинейного хода указанных зависимостей в исследованном интервале концентраций зависит от концентрации и степени нейтрализации поликислоты.

Обращает на себя внимание сглаживание изломов температурной зависимости вязкости и электропроводности частично нейтрализованного продукта по мере увеличения степени нейтрализации. Это объясняется преобладающей ролью электростатического отталкивания между COO^- -груп-

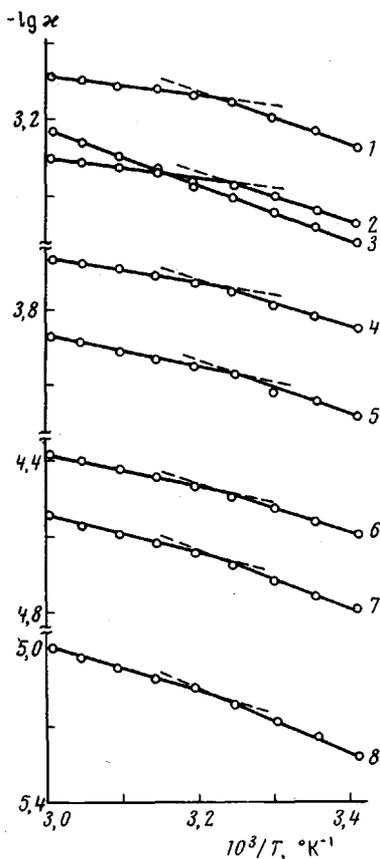


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость логарифма удельной электропроводности κ от обратной температуры

Концентрация: 1—1; 2—0,5; 3—0,1; 4—0,1; 5—0,05; 6—0,01; 7—0,005; 8—0,001 г/дл, $\alpha' = 10\%$

Рис. 4. Зависимость pH для водных растворов ПАК от обратной температуры:

1, 2, 3 — концентрации 0,01; 0,1; 0,5 г/дл; 2, 4, 6 — те же концентрации, но в присутствии 0,2 M NaCl

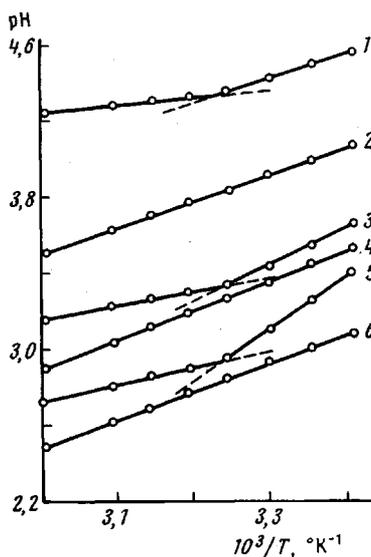


Рис. 4

пами, препятствующего сворачиванию полимерного клубка и, следовательно, падению вязкости, которое наблюдается для не нейтрализованного полимера.

Наблюдаемое возрастание крутизны падения логарифма удельной вязкости для концентрации от 0,001 до 0,01 г/дл и крутизны возрастания логарифма удельной вязкости для концентраций от 0,05 до 1 г/дл (рис. 2, а) выше 40° свидетельствует о коллективном переходе при этой температуре полимерного клубка, каким нам представляется малодиссоциированная макромолекула ПАК, в еще более свернутую, более компактную форму. Такое толкование наблюдаемого перехода подтверждается также замедлением роста логарифма удельной электропроводности (рис. 3), наступающим при 40°, поскольку появляющаяся при этом более свернутая конформация полимера должна обладать меньшей способностью к диссоциации. Последнее подтверждается также характером изменения концентрации водородных ионов с температурой (рис. 4, кривые 1, 3, 5), показывающим замедленный рост кислотности (падения pH), что опять-таки свидетельствует о меньшем росте диссоциации с температурой, чем это имеет место до 40° для менее свернутой формы.

Наконец, предполагаемый нами характер конформационного превращения макромолекул ПАК в воде находит свое подтверждение в довольно заметном падении выше 40° значений средних расстояний между концами полимерного клубка \bar{h} , которые были вычислены по формуле Флори и Фокса [10] (рис. 5).

Из рис. 5 виден также значительный рост среднестатистического расстояния между концами макромолекулы ПАК с увеличением степени нейтра-

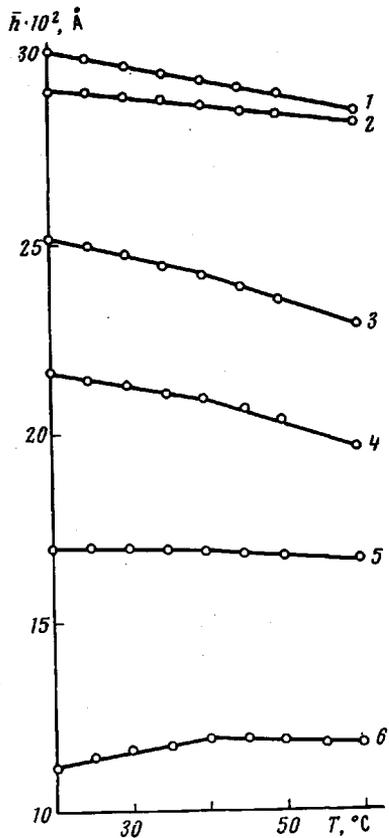


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость расстояния между концами макромолекулы от температуры:

1—60, 2—40, 3—25, 4—10, 5—5, 6—0%
Рис. 6. Зависимость логарифма удельной вязкости η водных растворов ПАК от обратной температуры в присутствии поваренной соли ($c = 0,1$ г/дл):

1 — без NaCl; 2 — 0,001; 3 — 0,01; 4 — 0,05; 5 — 0,1; 6 — 0,2 М

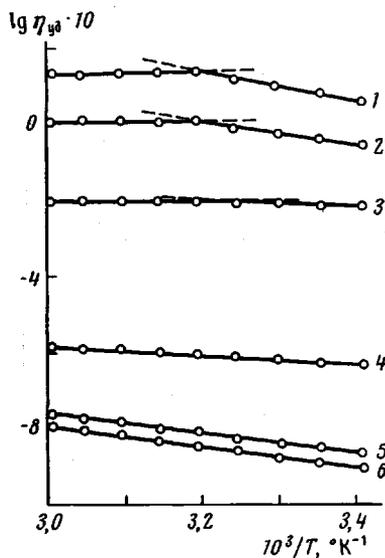


Рис. 6

лизации, свидетельствующим о разворачивании полимерного клубка вследствие электростатического отталкивания.

Известно [11—13], что типичный полиэлектролит в водном растворе в присутствии определенной концентрации нейтральной соли обладает свойствами нейтрального полимера. Добавление нейтральных солей к водным растворам полиэлектролита резко изменяет его гидродинамические свойства. Действие солей на вязкость раствора полиэлектролита истолковывается [14—16] как сворачивание макромолекул, вызванное уменьшением электростатического отталкивания между одинаковыми зарядами на цепи полимера.

В связи с этим нами была исследована температурная зависимость удельной вязкости и рН водных растворов ПАК с различным содержанием поваренной соли в растворе. Результаты исследований представлены на рис. 4 и 6. Как видно из приведенных данных (рис. 6), вязкость растворов ПАК резко понижается с повышением концентрации поваренной соли. Кроме того, с повышением концентрации поваренной соли в растворе происходит сглаживание изломов на кривых зависимости логарифма удельной вязкости от обратной температуры, которые вовсе исчезают для раствора ПАК, содержащего 0,05 М NaCl. Зависимость изменения рН водных рас-

творов ПАК от обратной температуры в присутствии 0,2 М NaCl имеет строго линейный характер (рис. 4, кривые 2, 4, 6) независимо от концентрации ПАК. Кроме того, введение сильного электролита в растворы ПАК приводит к уменьшению рН, так как увеличение ионной силы раствора приводит к увеличению константы диссоциации ПАК. Эти данные еще раз подтверждают, что конформационные превращения макромолекул ПАК в области 40° связаны с электростатическими силами взаимодействия.

Следует отметить, что описанные явления конформационных превращений макромолекул ПАК имеют место только в водных растворах. Изученная наряду с водными растворами вязкость метанольных растворов ПАК не показала каких-либо отклонений от монотонного характера температурной зависимости изменения вязкости растворов.

Следовательно, установленное нами конформационное превращение макромолекул полимера свойственно лишь водным растворам ПАК и, видимо, связано с нарушением форм внутри- и межмолекулярной ассоциации при помощи водородных связей с более тесным участием молекул воды.

Выводы

1. Изучена температурная зависимость удельной вязкости, удельной электропроводности и рН водных растворов полиакриловой кислоты (ПАК) и ее солей различной степени нейтрализации и ионной силы раствора, а также вязкость метанольных растворов в области концентраций 0,001—1 г/дл в интервале температур от 20 до 60°.

2. Установлены существенные нарушения плавности при 40° на кривых температурной зависимости вязкости, электропроводности (для не нейтрализованных растворов), рН для водных растворов ПАК и отсутствие нарушений для метанольных растворов.

3. Полученные результаты объясняются существованием конформационного перехода макромолекул ПАК при 40° из менее свернутой в более свернутую форму.

Запорожский машиностроительный институт им. В. Я. Чубаря

Поступила в редакцию
20 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ГОНТИ, 1935.
2. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 29, 133, 1967.
3. В. А. Каргин, С. Я. Мирлина, В. А. Кабанов, Г. А. Михалева, А. В. Власов, Докл. АН СССР, 135, 893, 1960; Высокомолек. соед., 3, 134, 139, 1961.
4. В. А. Каргин, С. Я. Мирлина, А. Д. Антипина, Высокомолек. соед., 1, 1428, 1959.
5. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 925, 1968.
6. S. Newman, N. R. Kriehann, C. L. Langier, P. Y. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
7. С. С. Уразовский, И. Т. Слюсаров, Высокомолек. соед., 3, 420, 1961.
8. R. M. Fuoss, Trans. Faraday Soc., 11, 125, 1951; R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 602, 1948.
9. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 4, 96, 1949.
10. P. Flory, T. Fox, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951; J. Polymer Sci., 5, 745, 1950.
11. P. Doty, G. Ehrlich, Ann. Rev. Phys. chem., 3, 81, 1952.
12. J. Kagawa, R. M. Fuoss, J. Polymer Sci., 18, 535, 1952.
13. В. Е. Conway, J. Polymer Sci., 18, 257, 1952.
14. R. Arnold, J. Th. G. Overbeck, Recueil trav. chim., 69, 192, 1950.
15. W. Kuhn, O. Kunzle, A. Katschalsky, Helv. chim. acta, 31, 1994, 1948.
16. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 836, 1949.