

УДК 678.01.53+678.744+678.746

**КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ  
СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

**B. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович,  
A. B. Топчиеv**

Хорошо известно, что сочетание двух мономеров в одном сополимере приводит в ряде случаев к получению новых ценных технических свойств, отсутствовавших у каждого из соответствующих гомополимеров в отдельности. Оптимальные свойства сополимера соответствуют при этом определенному композиционному составу его молекул. Между тем, различным условиям сополимеризации будет отвечать разная степень неоднородности сополимера по составу (композиционная дисперсия). Отсюда вытекает необходимость в количественных методах определения степени композиционной дисперсии сополимеров. В настоящее время изучение рассеяния света растворами сополимеров является единственным таким методом.

В основе метода лежит экспериментально обоснованное положение о том, что инкремент показателя преломления раствора сополимера в данном растворителе  $v = dn/dc$  аддитивен (при достаточно малых концентрациях) по отношению к инкрементам  $v_A$  и  $v_B$  компонентов (гомополимеров), входящих в сополимер [1]:

$$v = x v_A + (1 - x) v_B. \quad (1)$$

Здесь  $x = c_A / (c_A + c_B)$  есть средняя весовая доля компонента  $A$  в сополимере, а  $c_A$  и  $c_B$  — весовые концентрации компонентов  $A$  и  $B$ .

Используя указанное положение, можно получить следующее соотношение [1–3]:

$$M_{\text{как}} = M_w + 2 \left( \frac{v_A - v_B}{v} \right) P + \left( \frac{v_A - v_B}{v} \right)^2 Q, \quad (2)$$

где  $M_w$  — средневесовой молекулярный вес сополимера;  $M_{\text{как}}$  — молекулярный вес, получаемый в данном растворителе обычной графической экстраполяцией к  $c = 0$  (а при наличии асимметрии — рассеяние и  $\theta = 0$ ) величины  $Hc/I$  ( $I$  — интенсивность рассеяния раствора с концентрацией сополимера  $c$ ;  $H$  — оптическая постоянная растворов, вычисляемая по среднему инкременту сополимера  $v$ );  $P$  и  $Q$  — параметры композиционной неоднородности сополимера, равные

$$P = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i, \quad (3)$$

$$Q = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i^2. \quad (4)$$

В (3) и (4)  $\delta x_i = (x_i - x)$  есть отклонение в композиции  $i$ -й молекулы от среднего состава  $x$ , а  $\gamma_i = c_i / c$  — относительная концентрация (доля) молекул с композицией  $x_i$ .

Одна из особенностей светорассеяния растворов сополимеров состоит в том, что «кажущийся молекулярный вес»  $M_{\text{как}}$  всегда больше истинного  $M_w$ . Различие между  $M_{\text{как}}$  и  $M_w$  тем больше, чем больше степень композиционной неоднородности сополимера (параметр  $Q$ ) и меньше его средний инкремент  $v$  в данном растворителе. Причина отличия  $M_{\text{как}}$  от  $M_w$  состоит в том, что в весьма разбавленных растворах каждая молекула вносит вклад в интенсивность рассеяния

независимо от других. В то же время, измеряемый средний инкремент раствора  $v$ , входящий в постоянную  $H$ , не соответствует действительному разнице оптических свойств  $i$ -й молекулы и окружающего ее растворителя, которое и определяет ее вклад в общую интенсивность рассеяния. Таким образом, получается несоответствие между малой величиной  $H$  (при малых  $v$ ) и значительной интенсивностью рассеяния  $I$ , приводящее к превышению измеренного  $M_{\text{наж}}$  над истинным  $M_w$ .

Измерив светорассеяние сополимера в трех растворителях с различными показателями преломления  $n$ , можно, в принципе, получить систему из 3 уравнений (2), решение которой позволяет определить три неизвестные величины:  $M_w$ ,  $P$  и  $Q$ . Параметр  $Q$ , характеризующий среднюю композиционную неоднородность, может иметь величину между нулем ( $x_i = x$ , сополимер однороден по составу) и  $Q_{\text{max}} = M_w x (1 - x)$ . Последняя величина есть значение  $Q$  для случая максимальной неоднородности по составу — смеси гомополимеров (с молекулярным весом  $M_w$  каждый) с той же пропорцией  $A$  и  $B$ , в какой они входят в сополимер. Степень композиционной дисперсии сополимера удобно характеризовать величиной  $Q / Q_{\text{max}}$ . Предельные значения  $Q / Q_{\text{max}}$  для однородного сополимера и смеси гомополимеров есть 0 и 1. Параметр  $P$  характеризует смещение композиционного состава молекул сополимера с изменением их молекулярного веса. Величина  $P$  может быть положительной или отрицательной в зависимости от того, какой компонент преобладает в высокомолекулярной части сополимера (предельные значения  $P$  есть  $-xM_w$  и  $(1 - x)M_w$ ).

Характеристика средней неоднородности сополимера при помощи параметров  $Q$  и  $P$  для практических целей может оказаться недостаточной. Для определенных задач может потребоваться более детальное знание композиционного распределения в сополимере. В этом случае требуется провести фракционирование сополимера так, чтобы получить однородные как по молекулярному весу, так и по составу фракции. Сложность фракционирования сополимеров, как известно, состоит в том, что оно идет параллельно по этим двум показателям. Это приводит к получению фракций с весьма широкой дисперсией по массам молекул и по их композиции.

В работах [4, 5] было показано расчетным путем, что композиционная неоднородность фракций сополимера существенно зависит от свойств системы растворитель — осадитель, в которой производится фракционирование. В системах, где состав молекул сильно влияет на их распределение между фазами, можно получить фракции сополимера с более узким композиционным распределением, чем в исходном образце. Каждая последующая фракция должна, однако, иметь более широкую композиционную дисперсию, так что последние фракции могут быть более неоднородны по составу, чем исходный сополимер. В системе, нечувствительной к составу макромолекул, и легкие и тяжелые фракции должны иметь композиционную дисперсию, близкую к таковой для исходного образца. Для апробирования теоретических представлений, развитых в [4, 5], в работе [6] было проведено фракционирование статистического сополимера стирола и метилметакрилата в двух системах растворитель — осадитель, из которых одна — толуол — ацетонитрил (I) — сильно чувствительна (по предварительным данным), а другая — толуол — смесь *n*-гексана с метанолом (0,8 : 1) (II) — весьма мало чувствительна к составу сополимера. В каждой из этих систем было получено по 18 фракций сополимера.

В настоящей работе, с целью экспериментальной проверки теоретических положений [4, 5], метод светорассеяния был применен для определения средней композиционной дисперсии исходного сополимера и его фракций (выборочно), полученных в обеих указанных системах.

Исходный сополимер имел среднее содержание стирола (компонент  $A$ )  $x = 0,21$  (рефрактометрическое определение по соотношению (1)) и характеристическую вязкость в бензole  $[\eta] = 0,65$ . Более подробные сведения о сополимере и его получении приведены в сообщении [6]. Там же приводятся полные таблицы результатов его фракционирования в системах I и II.

Инкременты показателей преломления полистирола  $v_A$  и полиметилметакрилата  $v_B$  в применявшихся растворителях указаны в табл. 1. Инкременты были измерены для толуола на интерференционном рефрактометре ИТР-2, для четырех других растворителей — на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Оба гомополимера были получены из тех же партий мономеров, которые использовались при сополимеризации. Светорассеяние исходного сополимера измеряли в пяти растворителях, светорассеяние фракций — в трех растворителях (1, 3 и 5).

Интенсивность рассеяния света ( $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ ) измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Sofica». Растворы перед измерениями очищали центрифугированием

Таблица 1  
Показатели преломления  $n$  использованных растворителей и инкременты  $v_A$  и  $v_B$  гомополимеров в них

| Растворитель   | $n$     | $v_A$ | $v_B$  |
|----------------|---------|-------|--------|
| Метилэтилкетон | 1,37989 | 0,220 | 0,113  |
| Хлороформ      | 1,44566 | 0,151 | 0,066  |
| Толуол         | 1,4986  | 0,104 | -0,002 |
| Бромбензол     | 1,56298 | 0,053 | -0,041 |
| Бромоформ      | 1,60127 | 0,013 | -0,084 |

в поле порядка 15 000 g (растворы в бромоформе — фильтровали). Так как молекулярный вес исследованных фракций сополимера не превышал  $3 \cdot 10^5$  и асимметрия рассеяния отсутствовала\*, измеряли лишь интенсивность под углом 90° к первичному световому пучку  $I^\circ$ . Молекулярный вес  $M_{\text{кажд}}$  определяли обычной графической экстраполяцией величины  $Hc / I^\circ_{90}$  к  $c = 0$  (см., например, [7]).

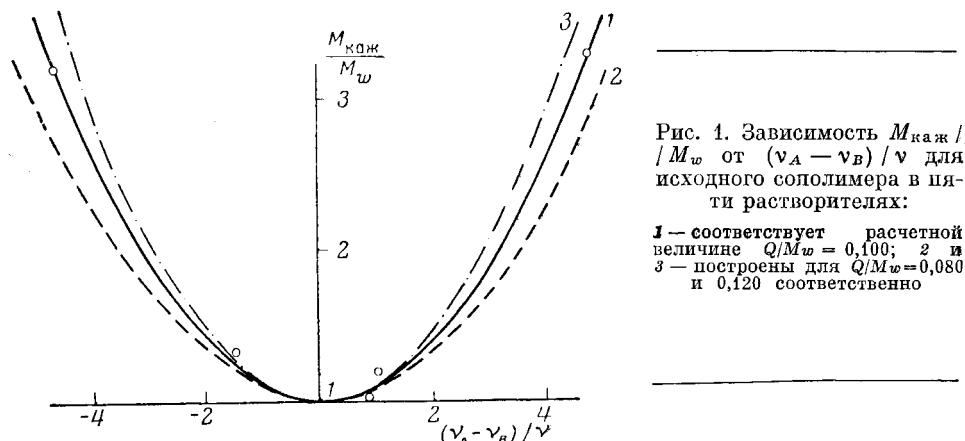


Рис. 1. Зависимость  $M_{\text{кажд}} / M_w$  от  $(v_A - v_B) / v$  для исходного сополимера в пяти растворителях:

1 — соответствует расчетной величине  $Q/M_w = 0,100$ ; 2 и 3 — построены для  $Q/M_w = 0,120$  и  $0,080$  соответственно

Нами были взяты для измерений фракции 2, 3 и 14 системы I и фракции 4 и 13 системы II. Все результаты измерений для сополимера и его фракций сведены в табл. 2.

Согласно соотношению (2) зависимость  $M_{\text{кажд}} / M_w$  от  $(v_A - v_B) / v$  должна иметь параболический характер. Такая зависимость изображена на рис. 1 для исходного сополимера и на рис. 2 — для фракций 3 и 14 системы I. Экспериментальная зависимость  $M_{\text{кажд}} / M_w$  от  $(v_A - v_B) / v$  на рис. 1 и 2 соответствует предсказаниям теории [1—3]. Решение соответствующих систем уравнений (2) дает величины  $M_w$ ,  $Q / M_w$  и  $P / M_w$ , указанные в табл. 2. Так как три точки определяют параболу единственным образом, то для оценки погрешности метода измерения с исходным сополимером были проделаны не в трех, а в пяти растворителях. Отклонение точек от кривой (рис. 1) характеризует, таким образом, погрешность измерений. Сплошной кривой на рис. 1 отвечает расчетная величина  $Q / M_w = 0,100$ , пунктирные кривые построены для  $Q / M_w = 0,120$  и  $0,080$ . Сопоставление экспериментальных точек с этими кривыми позволяет оценить погрешность в определении средней дисперсии  $Q / M_w$ , как  $\pm 10\%$ .

Исходный образец сополимера имеет среднюю дисперсию, равную 60% максимальной ( $Q / Q_{\max} = 0,60$ ). Следовательно, его композиционная неоднородность весьма велика. Сопоставление первых и последних фракций в двух системах фракционирования обнаруживает существенное различие

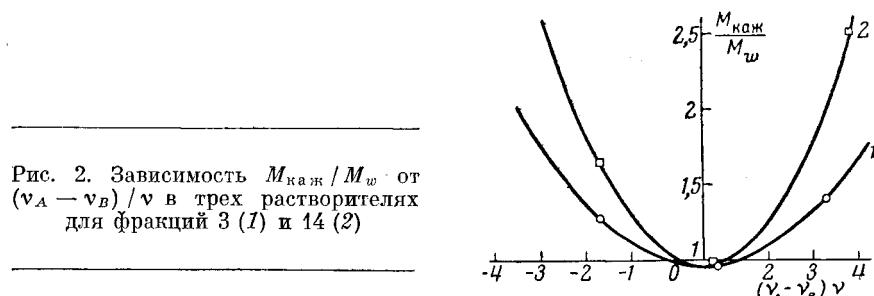


Рис. 2. Зависимость  $M_{\text{кажд}} / M_w$  от  $(v_A - v_B) / v$  в трех растворителях для фракций 3 (1) и 14 (2)

\* Растворы в бромоформе, рассеяние которых было очень слабым, обнаруживали некоторую асимметрию рассеяния, связанную, по-видимому, с недостаточной очисткой.

в их дисперсии. Фракции 4 и 13 системы II имеют неоднородность: первая — близкую, вторая — несколько превышающую неоднородность исходного образца. Первые фракции системы I (2 и 3-я) имеют неоднородность значительно меньшую ( $Q/Q_{\max} \approx 30\%$ ), фракция 14 — несколько большую ( $Q/Q_{\max} \approx 70\%$ ), чем исходный сополимер. Различие степени неоднородности фракций 3 и 14 системы I хорошо иллюстрируется ходом кривых  $M_{\text{кан}}/M_w$  на рис. 2. Такой характер неоднородности фракций, полученных в системах I и II, согласуется с теорией фракционирования сополимеров, развитой в работах [4, 5], и подтверждает правильность выбора системы для фракционирования по составу в работе [6]. Дисперсия фракций 2 и 3 системы I имеет порядок 30% от максимальной. Это позволяет сделать вывод о том, что чувствительность системы I к составу макромолекул все же недостаточна для получения фракций с малой степенью неоднородности ( $Q/Q_{\max} < 5-10\%$ ). Величина  $P/M_w$  имеет для исходного сополимера и фракций (исключая 4-ю) небольшое отрицательное значение. Это указывает на незначительное преобладание звеньев метилметакрилата в высокомолекулярной части образца.

Относительная величина дисперсии  $Q/Q_{\max}$ , полученная в данной работе для сополимера и его фракций, характеризует их среднюю неоднородность. Для построения кривой, характеризующей полное распределение в сополимере по составу, необходимо провести разделение его как по составу, так и по молекулярному весу на достаточно узкие фракции и изучить неоднородность всех фракций. Методы, построенные кривой распределения в сополимере по составу, являются предметом специальной публикации.

## Выводы

1. Методом светорассеяния определена средняя композиционная неоднородность статистического сополимера стирола и метилметакрилата и ряда его фракций, полученных методом последовательного осаждения в двух различных системах растворитель — осадитель.

Таблица 2

Сводная таблица результатов измерений

| Система          | Фракция, № | Метилметакрилон |                                | Бромоформ |                                | Толуол |                                | Хлороформ |                                | Бромбензол |                                | $x$  | $M_w \cdot 10^{-4}$ | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ | $Q/M_w$ | $P/M_w$ | $Q/Q_{\max}, \%$ |
|------------------|------------|-----------------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|--------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|------------|--------------------------------|------|---------------------|--------------------------------|---------|---------|------------------|
|                  |            | $v$             | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ | $v$       | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ | $v$    | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ | $v$       | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ | $v$        | $M_{\text{кан}} \cdot 10^{-4}$ |      |                     |                                |         |         |                  |
| Исходный образец | 0,134      | 0,15            | -0,063                         | 0,20      | 0,022                          | 0,50   | 0,084                          | 0,18      | -0,020                         | 0,48       | 24                             | 0,15 | 0,100               | -0,018                         | 60      |         |                  |
| II               | 4          | 0,141           | 0,33                           | -0,059    | 0,37                           | 0,027  | 0,95                           |           |                                |            | 27                             | 0,30 | 0,125               | 0,029                          | 64      |         |                  |
| II               | 13         | 0,142           | 0,08                           | -0,059    | 0,12                           | 0,029  | 0,21                           |           |                                |            | 28                             | 0,08 | 0,144               | -0,039                         | 71      |         |                  |
| II               | 2          | 0,143           | 0,26                           | -0,057    | 0,33                           | 0,028  | 0,42                           |           |                                |            | 28                             | 0,26 | 0,057               | -0,027                         | 28      |         |                  |
| I                | 3          | 0,143           | 0,24                           | -0,055    | 0,31                           | 0,032  | 0,36                           |           |                                |            | 30                             | 0,25 | 0,064               | -0,040                         | 29      |         |                  |
| I                | 14         | 0,143           | 0,14                           | -0,059    | 0,23                           | 0,027  | 0,35                           |           |                                |            | 27                             | 0,14 | 0,136               | -0,077                         | 69      |         |                  |

2. Установлено, что первые фракции, полученные в системе, чувствительной к составу макромолекул, имеют меньшую, а последние — несколько большую среднюю неоднородность, чем исходный сополимер.

3. Этот результат находится в качественном согласии с теоретическими представлениями о процессах фракционирования сополимеров, развитыми в работах [4, 5].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
20 VI 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., **16**, 517, 1955.
2. W. Bushuk, H. Venoit, Compt. rend., **246**, 3167, 1958.
3. W. Bushuk, H. Venoit, Canad. J. Chem., **36**, 1616, 1958.
4. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, **147**, 1389, 1963.
5. А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Нефтехимия, **3**, 336, 1963.
6. Л. Г. Кудрявцева, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, В. Я. Штерн, Нефтехимия, **3**, 343, 1963.
7. В. Н. Цветков, К. З. Фаттахов, О. В. Каллистов, Ж. эксперим. и теорет. физ., **26**, 345, 351, 1954.

#### THE COMPOSITION HETEROGENEITY AND FRACTIONATION OF STYRENE — METHYL METHACRYLATE

*V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya, A. D. Litmanovich, A.V.Topchiev*

#### Summary

The mean composition heterogeneity of the statistical styrene-methyl methacrylate copolymer and its fractions obtained by successive precipitation in two solvent — precipitant systems, differing in their sensitivity to the composition of the molecules has been determined by the light scattering method. It has been found that the first fractions, obtained in the system more sensitive to the composition, have considerably less heterogeneity and the last fractions somewhat greater heterogeneity than the initial copolymer. This result is in qualitative agreement with the theoretic concepts of the process of copolymer fractionation, developed in the works [4, 5].