

УДК 678.01:53+678.744+678.746

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ
ГРАФТПОЛИМЕРОВ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
СО СТИРОЛОМ**

***И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик,
В. Н. Цветков, В. Е. Эскин***

Методом, описанным ранее [1], были получены граffтполимеры бутилметакрилата (ПБМА) и метилметакрилата (ПММА) со стиролом (ПС), отличающиеся длинами основной (ПБМА) и боковых (ПС) цепей. Экстрагированием из граffтполимера выделяли фракции с различным содержанием привитого полистирола [1] *. Как было показано в работе [2], исследование гидродинамических свойств макромолекул граffтполимеров и, в частности, поступательной диффузии позволяет установить наличие прививки путем сравнения коэффициентов диффузии исходного полимера и привитого сополимера, полученного на его основе. Другим радикальным методом определения граffтструктуры полимера является исследование оптической анизотропии его молекул [2, 3]. В настоящей работе указанные выше методы исследования привитых сополимеров были дополнены исследованием светорассеяния и седиментации их растворов [4].

Экспериментальная часть

В таблице указаны весовые доли полистирола, определенные рефрактометрически и при помощи поляризационного интерферометра по инкременту $\Delta n / c$ в бутилацетате и толуоле. Коэффициенты поступательной диффузии определяли на поляризационном диффузометре [5, 6]. При исследовании составляющих компонент граffтполимеров обычно использовали растворы в бутилацетате. Исходные концентрации растворов не превышали 0,02—0,04 г/100 см³. Обработку экспериментальных результатов проводили по описанной ранее методике [5]. При вычислении коэффициентов диффузии почти для всех образцов наблюдалось закономерное уменьшение площадей кривых градиента показателя преломления, $dn / nx = f(x)$, которое в некоторых случаях достигало величины порядка 30—40 % от первоначальной площади. Как было показано ранее [7], это обстоятельство свидетельствует о значительной шолидисперсности исследованных образцов. Для иллюстрации для ряда исследованных образцов на рис. 1 приведены зависимости $1 / k = 4Dt$ от t , которые заметным образом отличаются от линейной зависимости. Форма кривых $dn / dx = f(x)$, регистрируемых на фотопластинке, создается в результате наложения

* Авторы пользуются случаем выразить благодарность сотрудникам лаборатории А. А. Короткова, С. П. Миценгендлер и Г. А. Андреевой за предоставленные образцы граffтполимеров.

Сводные данные результатов измерений диффузии, седиментации, вязкости и светорассеяния граffтполимеров

Образец, №	Растворитель	<i>x</i>	[η]	<i>D_s·10⁷</i>	<i>S_s·10¹²</i>	<i>M_{SD}·10⁻³</i>	<i>M_w·10⁻³</i>
ПЕМА-2	Бутилацетат	0	0,19	5,70	2,74	40	100
55/1 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат	0,65	—	5,20	2,54	41	—
55/2 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат	—	0,20	3,20	7,54	266	280
	Толуол	0,89	—				
	Бромоформ		0,22				
56/3 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат		0,16	3,00	9,12	377	330
	Толуол	0,93	—				
	Бромоформ		0,18	1,14			
58/4 <i>M_w</i> = 20 · 10 ³	Бутилацетат	—	0,22	3,05	7,90	310	360
	Толуол	0,84	—				
	Бромоформ		0,25				
57/2 <i>M_w</i> = 20 · 10 ³	Бутилацетат			4,00	3,13	74,3	180
	Толуол	0,67	—				
ПВМА	Бутилацетат	0	—	5,38	2,73	40	—
50/4 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат	0,70	—	2,90	7,8	314	—
ПБМА-3	Бутилацетат	0	0,50	3,95	4,0	81,5	225
53/3 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат		0,24	3,70	4,45—6,45— —13,80	136—410	440
	Толуол	0,82	—				
	Бромоформ		0,28				
54 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Бутилацетат		0,28	1,70	25,6—9,7	370—2320	850
	Толуол	0,97	—				
	Бромоформ		0,36	0,65			
ПММА	Бромоформ		1,40	0,58		580	
	Бутилацетат			1,52	35,55; 27,0; 15,4		
47/3 <i>M_w</i> = 25 · 10 ³	Бутилацетат		0,87	0,72	47—120	6000—20000	7300
	Толуол	0,91	—	1,13			
	Бензол		0,91	1,00			
	Бромоформ		0,97	0,07			
ПММА	Хлороформ	0	0,46	7,80	—	70 = M _{D_n}	—
ПС	Толуол	1,00	0,52	4,50	4,0	95	—
81/2 <i>M_w</i> = 2 · 10 ³	Толуол	0,97	0,27	3,90	4,4; 7,3; 11,2	134—340	400
	Бромоформ		0,25	1,49			
84/2 <i>M_w</i> = 95 · 10 ³	Толуол	0,97	—	3,70	4,6	145	210
84/4 <i>M_w</i> = 95 · 10 ³	Бутилацетат	0,96	0,44	2,44	5,0; 3,8	195—256	200
ПБМА-4	Бромоформ	—	0,73	3,18			
ПС (гр. 125)	Бутилацетат	0		4,80	3,02	52	150
125/3 <i>M_w</i> = 6 · 10 ³	Бутилацетат	1,00		14,50	0,65	6	—
	Толуол	0,92	—	2,10	21,6	1260	1000
	Бромоформ		0,35				
ПС (гр. 126)	Бутилацетат	1,00	—	12,0	1,06	11	—
126/3 <i>M_w</i> = 11 · 10 ³	Бутилацетат		0,39		4,68	100	250
	Толуол	0,68	—	5,00			
	Бромоформ		0,46	1,91			
Трет. ПВМА	Бутилацетат	0		1,80	5,3	280	580
ПС (гр. 127)	Бутилацетат	1,00		12,0	(0,90)	10	—
127/4 <i>M_w</i> = 10 · 10 ³	Бутилацетат		0,68	1,15	19,9	2100	2200
	Толуол	0,92	—				
	Бромоформ		0,90	—			

гауссовых кривых, соответствующих отдельным компонентам образца. Особенno это заметно, когда в образце наряду с высокомолекулярными имеются низкомолекулярные компоненты. Значения коэффициентов диффузии граffтполимеров получены усреднением коэффициентов диффузии различных компонентов, составляющих данный образец (усреднением коэффициентов диффузии в различные моменты времени эксперимента), и представлены в 5-й графе таблицы. Исследование седиментации проводили на ультрацентрифуге МОМ Г-110 (Венгрия, Будапешт) и на отечеств-

венной модели ультрацентрифуги с поляризационно-интерферометрической системой [8] УЦА-5 (СКБ БФЭМ, Москва). Константы седиментации $S_{20,0}$ при различных концентрациях обычным путем приводили к стандартным условиям ($t = 20^\circ$ и $P = 1$ атм) и экстраполяцией $c \rightarrow 0$ определяли $S_{20,0}$. Значения $S_{20,0}$ приведены в б-й графе таблицы. Концентрационная зависимость константы седиментации граffтсополимеров ПБМА и ПММА с ПС в бутилацетате значительно меньше $S = f(c)$ для гомополимеров в том же растворителе. Значение коэффициента k_s в уравнении $S_0 = S(1 + k_s c)$ не превышает [2—3] $100 \text{ см}^3/\text{г}$ даже в случае больших молекулярных весов граffтполимеров $M = (1—2) \cdot 10^6$. Небольшое значение величины k_s позволило в некоторых случаях ограничиться измерением константы седиментации $S_{20,0}$ при одной конечной концентрации $0,05—0,1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$, полагая, что при таких значениях $S_{20,0}$ практически совпадает с $S_{20,0}$. Как и в диффузии, анализ седиментационных диаграмм показал очень большую полидисперсность исследованных образцов.

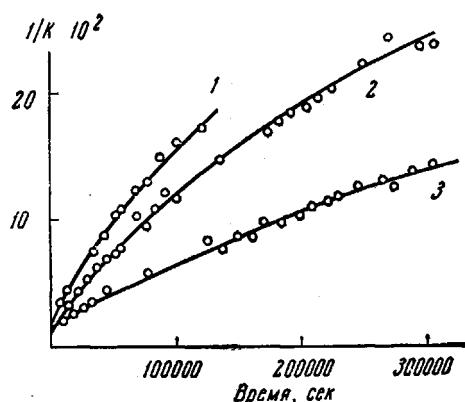


Рис. 1. Зависимость $1/k = 4Dt$ от t для различных образцов граffтполимеров: 1 — 53/3; 2 — 125/3; 3 — 127/4

Некоторые образцы разделяются на два-три наиболее заметных максимума и тогда их можно характеризовать константами седиментации составляющих компонент. В некоторых случаях полидисперсность настолько велика, что можно указать лишь те пределы значений констант седиментации, которые имеет данный образец (графа б таблицы). Фракционирование таких образцов методом дробного осаждения из растворов в бензоле метанолом позволяет получить довольно узкие фракции с сильно отличающимися константами седиментации. Измерение вязкости проводили на капиллярном вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя порядка 100 сек. Молекулярные веса граffтполимеров определяли из светорассеяния, их значения приведены в графике 7 таблицы.

Обсуждение результатов

Все данные по исследованию диффузии, вязкости, седиментации и светорассеяния подтверждают наличие прививки полистирола к основной цепи ПБМА и ПММА. Наличие разветвленной структуры проявляется при рассмотрении характеристической вязкости граffтполимеров. Как было показано в целом ряде работ [9—11], характеристическая вязкость разветвленных полимеров меньше вязкости линейных при том же молекулярном весе. На рис. 2 представлена в логарифмическом масштабе зависимость $[\eta]$ от M_w для линейного полистирола [12] $[\eta]_l$ и исследованных граffтполимеров в бромоформе $[\eta]_{gr}$. Характерно, что различия между $[\eta]_l$ и $[\eta]_{gr}$ тем больше, чем большее степень граffтирования (процент привитого полистирола) и чем большее длина боковой цепи полистирола. В том случае, когда процент привитого полистирола невелик, значение $[\eta]_{gr}$ в пределах погрешности совпадает со значением $[\eta]_l$ для линейного гомополимера. Аналогичные результаты получены при исследовании диффузии и седиментации. Как было показано в работе [13], измерение коэффициента диффузии дает возможность определить средний квадратичный радиус инерции макромолекулы

$$(\bar{r}^2)^{1/2} = 10,6 \cdot 10^{-18} \frac{T}{\eta_0 D} \text{ см.} \quad (1)$$

На рис. 3 представлена зависимость $(\bar{r}^2)^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для полистирола в МЭК [14], в CCl_4 [14, 15], в толуоле [16], в дихлорэтане [6] и граffтполимера в бутилацетате при одних и тех же значениях молекулярных весов. Коэффициенты трения при поступательном движении макромолекул

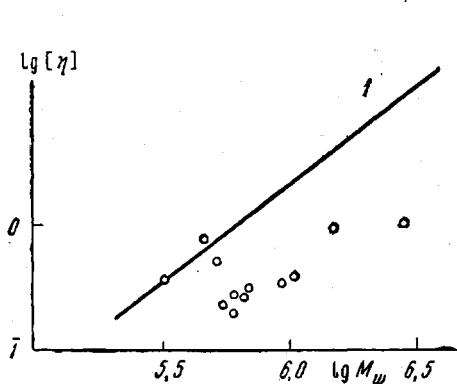


Рис. 2

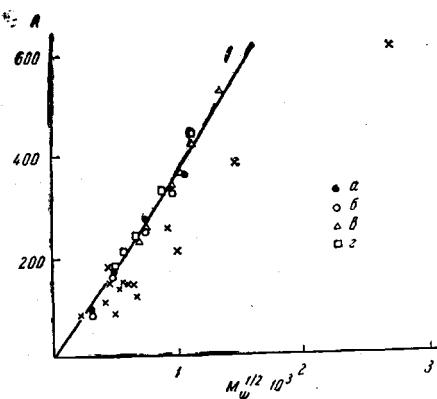


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость гидродинамических размеров $(\bar{r}^2)^{1/2} = 10,6 \cdot 10^{18} (T / \eta_0 D)$ (4) от $M^{1/2}$ для полистирола в различных растворителях (1) и граffтполимеров в бутилацетате (X):
 а — в МЭК; б — в CCl_4 ; в — в толуоле; г — в дихлорэтане

граffтполимера меньше, чем для линейных. Как и в случае вязкости, это различие тем больше, чем больше степень прививки и длина боковой цепи. На рис. 4 в логарифмическом масштабе приведена зависимость характери-

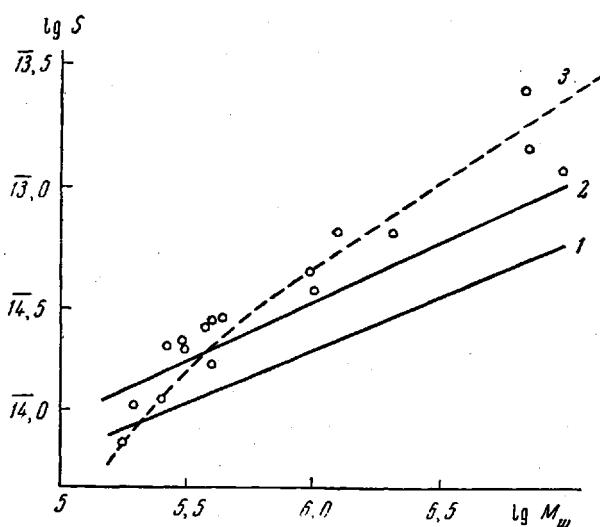


Рис. 4. Зависимость $\lg [S]$ от $\lg M_w$ для полистирола в хлороформе (1), в МЭК (2) и для граffтполимеров в бутилацетате (3)

стической константы седиментации $[S] = \eta_0 S_0 / (1 - v_0)$ от M_w для линейного полистирола в МЭК [14, 17], в хлороформе [17, 18] и значения $[S]$ для исследованных граffтполимеров в бутилацетате. Несмотря на значительный разброс экспериментальных точек, по данным седиментации

так же следует, что коэффициенты трения макромолекул граffтполимеров, а следовательно и их размеры, меньше размеров линейных молекул полистирола того же молекулярного веса даже в плохом растворителе, каким является МЭК. Следует иметь в виду, что изучавшиеся нами фракции привитых полимеров не являются полимергомологами, поскольку различные образцы отличаются не только молекулярными весами, но также соотношением длин основной и прививаемых цепей и частотой прививки и, следовательно, должны рассматриваться как разветвленные полимеры, различающиеся типом ветвления. Поэтому экспериментальные точки, представленные на рис. 2, 3 и 4, в принципе не должны соответствовать одной плавной кривой, описывающей определенную зависимость между коэффициентом трения (или вязкостью) и молекулярным весом макромолекул. Именно этим обстоятельством в основном определяется наблюдаемый «разброс» точек. Этому способствует также большая полидисперсность исследованных образцов. О значительной полидисперсности образцов свидетельствует сопоставление молекулярных весов, определенных по формуле Сведберга $M = (S_{20,0} / D) [RT / (1 - \bar{v} \rho)]$ и по данным светорассеяния M_w (графа 7 таблицы). В то же время как на рис. 3, так и на рис. 4 экспериментальные точки группируются около кривой (на рис. 4 отмечена пунктиром), наклон которой показывает, что с увеличением молекулярного веса размеры молекул граffтполимеров растут медленнее, чем размеры линейных молекул прививаемого цепного полимера. Для установления количественной зависимости между гидродинамическими характеристиками и размерами молекул, с одной стороны, и типом граffтирования и молекулярным весом образца, с другой, очевидно, необходимо изучение определенного ряда привитых полимергомологов в указанном выше смысле этого слова. Полученные здесь экспериментальные данные показывают перспективность методов седиментационно-диффузационного анализа структуры граffтполимеров. С другой стороны, эти же данные свидетельствуют о том, что фракционирование привитых сополимеров ПБМА и ПММА со стиролом экстрагированием различными растворителями дает фракции с достаточно широкими молекулярно-весовыми распределениями.

Авторы выражают благодарность Ма Да Чжу, В. С. Сказке и А. В. Троицкой за помощь в проведении измерений диффузии и седиментации некоторых образцов граffтполимеров.

Выходы

Проведено исследование гидродинамических характеристик (диффузия, седиментация, вязкость) привитых сополимеров ПММА и ПБМА с ПС, отличающихся частотой прививки, величинами основной и боковых цепей. Показано, что в одном и том же растворителе гидродинамические размеры макромолекул граffтполимеров значительно меньше размеров составляющих его гомополимеров того же молекулярного веса. Исследованные граffтполимеры имеют широкое молекулярно-весовое распределение.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1964 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
2. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 3, 1963.
3. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
4. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 886, 1965.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1951.

6. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
 7. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
 8. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
 9. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
 10. I. A. Manson, L. H. Czarg, J. Polymer Sci., 33, 193, 1958.
 11. Y. Gallot, E. Franta, P. Rempp, H. Ve poit, J. Polymer Sci., B1, 329, 1963.
 12. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 5, 1072, 1963.
 13. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 29, 1393, 1959.
 14. A. F. Schick, S. J. Singer, J. Phys. Colloid Chem., 54, 7, 1028, 1950.
 15. Р. Т. Киселева, А. И. Кизуб, Вестн. ЛГУ, 1956, № 10, 6.
 16. В. Н. Цветков, Л. Г. Терентьева, Докл. АН СССР, 96, 323, 1954.
 17. S. Newman, F. Eirich, J. Colloid Sci., 5, 544, 1950.
 18. J. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. belges, 66, 303, 1957.
-

HYDRODYNAMICAL PROPERTIES OF THE MACROMOLECULES OF BUTYL METHACRYLATE-STYRENE AND METHYL METHACRYLATE-STYRENE GRAFT COPOLYMERS

*I. A. Baranovskaya, S. I. Klenin, S. Ya. Magarik,
V. N. Tsvetkov, V. E. Eskin*

Summary

The hydrodynamic characteristics (diffusion, viscosity, sedimentation) of a large number of graft copolymers of PMMA and PBMA with PS, differing in the graft Periodicity and the sizes of the side chains and backbones have been investigated. The results obtained show the possibility of the sedimentation-diffusion analysis of graft polymer structure. It has been shown that for the same solvent the sizes of the graft polymer macromolecules are much less than those of the homopolymers of the same molecular weights. The graft copolymer specimens investigated were all very polydisperse.
