

УДК 678.01:53+678.744+678.746

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ГРАФТПОЛИМЕРОВ
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ

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

В работах [1, 2] было показано, что измерения величины и ориентации двойного лучепреломления в потоке растворов граffтполимеров позволяют в определенных случаях не только установить с несомненностью сам факт прививки, но и получить некоторые данные о равновесной и кинетической гибкости их макромолекул. Для этой цели в [1] был предложен метод расчета оптической анизотропии (разности главных поляризуемостей) таких молекул, учитывающий вклад в эту величину привитых ветвей компонента *A* и основной цепи компонента *B* граffтполимера. Определенные трудности в количественной интерпретации данных, получаемых для граffтполимеров как оптическим (динамическое двулучепреломление), так и гидродинамическими (диффузия, седиментация) методами, связаны с большой дисперсией по массе и по составу (соотношение компонент *A* и *B*) молекул [2, 3]. Сведения о дисперсии (того или другого рода) можно получить путем привлечения данных светорассеяния — метода, в котором проявляется различие средней поляризуемости молекул граffтполимера, отличающихся содержанием привитого компонента *A*. Теория рассеяния света растворами сополимеров различной структуры разработана довольно подробно [4—8, 9]. При наличии в сополимере неоднородности по составу молекул (композиционная неоднородность) определяемый обычным методом (см., например, [9]) молекулярный вес $M_{\text{каж}}$ отличается от истинного M_w и равен

$$M_{\text{каж}} = M_w + 2P \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + Q \left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2, \quad (1)$$

где ν , ν_A и ν_B — инкременты показателя преломления (dn/dc) сополимера и соответствующих гомополимеров в данном растворителе, а P и Q — параметры композиционной неоднородности сополимера, равные

$$P = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i = \frac{1}{2} [(1-x)(M_w - M_w^B) - x(M_w - M_w^A)] \quad (2)$$

и

$$Q = \sum_i \gamma_i M_i \delta x_i^2 = x(1-x)(M_w^A + M_w^B - M_w). \quad (3)$$

В (2) и (3) $\delta x_i = (x_i - x)$ — отклонение в составе *i*-й молекулы от среднего состава образца x ; γ_i — весовая доля молекул с составом x_i ; M_w^A и M_w^B — средневесовые молекулярные веса компонент *A* и *B* в сополимере. Согласно (1) измерение $M_{\text{каж}}$ в трех растворителях с различным ν (т. е. разными показателями преломления n) позволяет вычислить истин-

ный молекулярный вес сополимера M_w , параметры P и Q , характеризующие его неоднородность. Затем согласно (2) и (3) можно вычислить M_w^A и M_w^B . Для реализации такой возможности необходимо достаточное различие оптических свойств компонент сополимера A и B : разность ($v_A - v_B$) должна в 3–5 раз превышать средний инкремент сополимера v . В нашем случае ($v_A - v_B \approx 0,1$), и для обнаружения композиционной неоднородности требуется аппаратура, достаточно чувствительная для измерения малых интенсивностей рассеяния в растворах, где $v \approx 0,02$ – $0,03$ (при условии подбора соответствующих растворителей). Работа с сополимерами, растворы которых обнаруживают значительную асимметрию рассеяния, требует экстраполяции результатов измерений к нулевому углу рассеяния θ наряду с обычной экстраполяцией к нулевой концентрации. Указанным методом исследовали композиционную неоднородность ряда статистических сополимеров [5, 6, 10–13], блок- и граffтполимеров [13–15].

Экспериментальная часть

Динамическое двойное лучепреломление растворов измеряли в универсальном динамооптиметре [16] с длиной ротора 10 см. При этом, как и в работах [1, 2], в качестве растворителя был выбран бромоформ с целью исключения эффекта формы (см. [17]). Характеристическую величину $[n]$ двойного лучепреломления Δn определяли обычной экстраполяцией к нулевой концентрации и нулевому градиенту скорости g :

$$[n] = \left(\frac{\Delta n}{gc\eta_0} \right)_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}}, \quad (4)$$

где η_0 — вязкость растворителя. Оптическую анизотропию статистического сегмента макромолекулы ($a_1 - a_2$) вычисляли затем из соотношения [18]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} (a_1 - a_2), \quad (5)$$

в котором $[\eta]$ — характеристическая вязкость растворов граffтполимера в том же растворителе (бромоформ). Для высокомолекулярных образцов граffтполимеров были измерены углы ориентации двойного лучепреломления ϕ . Из характеристических величин $[\phi/g]$ вычислены значения коэффициентов вращательной диффузии макромолекул [18] $D_r = 1/12[\phi/g]$, по которым оценивался радиус гидродинамически эквивалентной сферы

$$R_\phi = (kT / 8\eta_0 D_r)^{1/2}.$$

Интенсивность светорассеяния растворов измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Софика», калиброванном по криоскопическому бензоловому прибору ИРФ-23 с дифференциальной кюветой, а при малых v — на интерференционном рефрактометре ИТР-2. Перед измерениями светорассеяния растворы фильтровали и центрифугировали 40–60 мин. при ускорении ≈ 15000 Г. Средний состав образца x (весовое содержание полистирола) был вычислен из соотношения [4, 20].

$$v = xv_A + (1-x)v_B \quad (6)$$

(по измеренным v , v_A и v_B) и находился в удовлетворительном согласии с данными химического анализа образцов.

Молекулярный вес граffтполимеров (за исключением пяти образцов — 57/2, 58, 126, 125 и 47, для которых определялась композиционная неоднородность) был измерен методом светорассеяния в одном растворителе (толуоле или бутилацетате), где величина v имела порядок 0,1–0,2 и ошибка в определении M_w (даже при сильной композиционной неоднородности) не превышала 20%. Образцы граffтполимеров, гидродинамические свойства которых были изучены в работе [3], получены методом, описанным ранее [21].

Результаты и обсуждение

Результаты измерений сведены в табл. 1.

При рассмотрении результатов определения оптической анизотропии макромолекул граffтполимеров следует иметь в виду сходное химическое

строительство гомополимеров *B*, на которые производилась прививка полиметилметакрилата (ПММА), полибутилметакрилата (ПБМА) и политретибутилметакрилата (ПтБМА), и отсутствие в них сильно анизотропных атомных групп. Вследствие этого все три указанные гомополимеры обладают незначительной по величине собственной анизотропией. В отличие от них, прививаемый полистирол (ПС) обладает большой собственной анизотропией (отрицательной) [17]. Поэтому большая положительная величина оптической анизотропии всех образцов граffтполимеров (кроме

Таблица 1

Сводная таблица результатов измерений двойного лучепреломления и светорассеяния растворов граffтполимеров

Образец	$M_B \cdot 10^{-3}$	$M_A \cdot 10^3$	x	$M_w \cdot 10^{-3}$	$\left(\frac{[n]}{[n]_0}\right) \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\Phi/\beta}{\rho \cdot \text{сек}^{-1}}\right)$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{10}$	$(R_z^2)^{1/2} / \lambda$	$R_\Phi, \text{А}$	P_0/m	$\left(\frac{R_z^2 z}{R_z^2 z_B}\right)^{1/2}$
55/2	ПБМА-2	2	0,89	280							
56/3	100	2	0,96	330	68		750			32,7	
57/2		20	0,67	180							
58/4		20	0,84	360	50		540			7,2	
53/3	ПБМА-3	2	0,82	440							
54	225	2	0,97	850	144	0,99	1580	440	460	450	44
125/3	ПБМА-4	6	0,92	1000	110	1,08	1190	460	470	15,7	2,0
126/3	450	11	0,68	250	7,6		85	280	200	2,9	2,1
127/4	ПтБМА	10	0,92	2200	50	1,30	540	630	490	15,7	1,5
	580										1,2
81/2	ПММА	2	0,97	400	104		1120			31	
84/4	70	95	0,96	200	--14		—150			23	
84/2		95	0,97	210							
47/3	ПММА	25	0,91	7300	626	5,8	6980	870	800	9,7	2,5
	580										

84/4 см. ниже) однозначно указывает [1], что прививка полистирола произошла. Об этом же говорит сопоставление молекулярных весов M_w граffтполимеров и M_w исходных гомополимеров, на которые в каждом случае происходила прививка полистирола (M_A).

Сопоставление величины оптической анизотропии граffтполимеров ($\alpha_1 - \alpha_2$) и содержания в них привитого полистирола x показывает в согласии с полученными ранее результатами [2], что с увеличением x (частота прививки) анизотропия резко возрастает (например, образцы 125/3, 81,2, 54). Зависимость $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от длины прививаемых ветвей выражена менее отчетливо. Возможно, что это связано со значительной погрешностью в определении M_A — молекулярных весов прививавшегося ПС, как правило, низкомолекулярного [3]. В качестве попытки установления корреляции между значениями $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и параметрами прививки можно рассмотреть зависимость величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от P_0/m — отношения числа мономерных звеньев в привитых ветвях (P_0) к среднему числу звеньев основной цепи между соседними ветвями (m):

$$\frac{P_0}{m} = \frac{M^A}{M_0^A} : \frac{M_n^B M_A}{M_0^B M_n^A} = \frac{M_n^A}{M_n^B} \frac{M_0^B}{M_0^A} = \frac{x}{1-x} \frac{M_0^B}{M_0^A}, \quad (7)$$

где M_n^A и M_n^B — среднечисленный молекулярный вес компонент *A* и *B* в граffтполимере, M_0^A и M_0^B — молекулярный вес соответствующих мономеров. Заметим, что отношение P_0/m зависит только от рефрактометрически определяемой величины x . Несмотря на значительный разброс точек

на рис. 1, следует отметить определенную корреляцию между $(a_1 - a_2)$ и P_0/m . Соотношение (8) работы [1] можно записать в виде

$$a_1 - a_2 = (a_1 - a_2)_B - \frac{S_B}{4m} \frac{M_0^A}{M_0^B} (a_1 - a_2)_A, \quad (8)$$

где S — число мономерных звеньев, составляющих один статистический сегмент. Из (8) вытекает, что если бы гибкость цепей оставалась неизменной ($S = 8$), прививка полистирола на каждое звено основной цепи ($m = 1$) приводила бы к величине $(a_1 - a_2) \approx (200 \div 300) \cdot 10^{-25}$ (когда

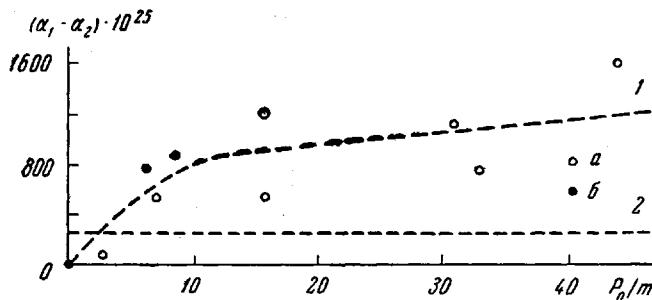


Рис. 1. Зависимость оптической анизотропии статистического сегмента молекул граffтполимеров $(a_1 - a_2)$ от значения параметра P_0/m , характеризующего прививку (1) (см. текст): a — данные этой работы, b — данные работы [2]; 2 — величины $(a_1 - a_2)$ в случае прививки ПС на каждое звено ПММА и ПБМА и сохранении исходной гибкости цепи после прививки

B — ПБМА или ПММА соответственно и $(a_1 - a_2)_B \ll (a_1 - a_2)_A = -150 \cdot 10^{-25}$). Из рис. 1 следует, таким образом, что, уже начиная с $P_0/m \approx 3 \div 5$, равновесная гибкость цепей граffтполимеров заметно меньше гибкости цепей исходных гомополимеров.

На рис. 1 не представлен образец 47/3 большого молекулярного веса ($M = 7,3 \cdot 10^6$), громадная оптическая анизотропия молекул которого ($6980 \cdot 10^{-25}$) пока не находит удовлетворительного объяснения, а также образец 84/4. Последний существенно отличается по своей структуре от других граffтполимеров. Сопоставление x , M_w , M_B и M_A показывает, что в данном случае мы имеем дело со структурой типа «звезды» — две или три длинные ветви ПС привиты к короткой цепи ПММА. Как и следует ожидать вследствие $| (a_1 - a_2)_B | \ll | (a_1 - a_2)_A |$, оптическая анизотропия структуры 84/4 отрицательна и близка к собственной анизотропии цепей ПС.

С целью получения данных о композиционной неоднородности, измерения светорассеяния для пяти образцов проводили в нескольких растворителях (табл. 2). Минимальная достигнутая величина $v \approx 0,06$ позволяет оценить лишь верхний предел неоднородности Q/Q_{\max} для образцов 47, 48 и 125 ($Q_{\max} = M_w x (1 - x)$ соответствует предельной возможной неоднородности для смеси гомополимеров с составом x). Для образцов 57/2 и 126 проведены измерения при $v = 0,026$, что позволило получить для них количественные данные о неоднородности. Значение $Q/Q_{\max} \approx 0,3$ говорит об умеренной композиционной неоднородности этих граffтполимеров. Зависимость $M_{\text{как}}$ от $(v_A - v_B)/v$ в соответствии с теорией явления (формула (1) имеет параболический характер (рис. 2). По уравнениям (2) и (3) вычислены значения M_w^A и M_w^B . Последние хорошо согласуются с M_w исходных гомополимеров ПБМА, измеренными независимо. Для блок-

Таблица 2

Результаты изделий светорассеяния растворов граffтполимеров в различных растворителях

Образец	$M_B \cdot 10^{-3}$	$M_A \cdot 10^{-3}$	Растворитель	ν	$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-3}$	$(\bar{R}_z^2)^{1/2}$, Å	$M_w \cdot 10^{-3}$	$M_w^B \cdot 10^{-3}$	$M_n^B \cdot 10^{-3}$	$M_w^A \cdot 10^{-3}$	$M_n^A \cdot 10^{-3}$	Q/Q_{\max}
57/2	ПБМА-2 100	20	Бутилацетат Толуол Хлорбензол Тетралин	0,162 0,064 0,042 0,026	180 240 200 370	—	186	120	44	130	90	0,36
58/4	ПБМА-2 100	20	МЭК Толуол Тетралин	0,204 0,083 0,065	360 360 320	—	350					<0,40
126/3	ПБМА-4 150	11	Бутилацетат Толуол Тетралин	0,163 0,065 0,026	250 275 435	200 260 —	260	160	72	180	147	0,27
125/3	МБМА-4 150	6	МЭК Толуол Тетралин	0,211 0,094 0,055	960 1150 1000	310 260 265	1000					<0,70
47/3	ПММА 580	25	Бутилацетат Бензол Толуол Тетралин	0,197 0,098 0,094 0,063	7700 7300 6900 7200	900 950 780 830	7300					<0,70

и граffтполимеров справедливы соотношения [13, 14]:

$$P = x(1-x)[(M_w^A - M_n^A) - (M_w^B - M_n^B)], \quad (9)$$

$$Q = x(1-x)[(1-x)(M_w^A - M_n^A) + x(M_w^B - M_n^B)], \quad (10)$$

позволяющие по известным значениям Q , P , M_w^A и M_w^B вычислить среднечисленные молекулярные веса компонент M_n^A и M_n^B и получить сведения о ширине распределения по молекулярным весам. Как видно из данных табл. 2, полидисперсность образцов 57/2 и 126 по привитому полистиролу оказалась незначительной — $M_w^A / M_n^A \approx 1,3$. Полидисперсность по ПБМА (основная цепь) значительно больше — M_w^B / M_n^B равно соответственно 2,8 и 2,2. Заметим, что, в отличие от M_w^A и M_w^B , для M_n^A и M_n^B выполняется соотношение $M_n^A / M_n^B = x / (1-x)$.

Для граffтполимеров, растворы которых обнаруживали асимметрию рассеяния, по начальным наклонам графиков $cH/I_0 = f(\sin^2 \theta / 2 + kc)$ были определены среднеквадратичные радиусы инерции клубков $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ [9]. Из табл. 2 видно, что для данного образца значение $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ мало меняется с изменением растворителя. Это означает, что для граffтполимеров, между компонентами A и B которых в растворе действуют силы отталкивания, как и в случае статистических сополимеров [4, 12], все растворители в термодинамическом отношении практически одинаковы.

Полученные значения $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ (см. табл. 1 и 2) удовлетворительно соглашаются с радиусами эквивалентной сферы R_Φ , вычисленными из характеристических величин $[\phi/g]$ углов ориентации динамического двойного лучепреломления растворов в бромоформе. Поскольку экспериментально получено $M_w^B / M_n^B \approx 2,5$, можно полагать, что отношение $M_z : M_w : M_n$ для компонента B (основная цепь) в изучаемых сополимерах близко к отношению 3 : 2 : 1, типичному для нефракционированных полимеров [22]. Приняв поэтому для основной цепи граffтполимеров $M_z^B = 3/2 M_w^B$, можно сравнить значение $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ с той же величиной $(\bar{R}_{zB}^2)^{1/2}$ для клубков гомополимеров с молекулярным весом M_B . Значения $(\bar{R}_{zB}^2)^{1/2}$ нетрудно вычислить по имеющимся в литературе [23, 24] соотношениям, связывающим M_w и $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ ПБМА и ПММА (в бутаноле), если учесть, что $\bar{R}_z^2 / \bar{R}_w^2 = M_z / M_w$.

Результат вычисления $(\bar{R}_z^2 / \bar{R}_{zB}^2)^{1/2}$ сопоставлен в табл. 1 и 2 с величиной P_0 / m . Мы видим, что значениям $P_0 / m \geq 6$ соответствует большая жесткость цепей граffтполимеров, характеризуемая существенным увеличением размеров их молекул сравнительно с гомополимерами. Малой величине $P_0 / m \approx 3$ соответствует $(\bar{R}_z^2 / \bar{R}_{zB}^2)^{1/2} = 1,2$ (образец 126), т. е. незначительное уменьшение гибкости цепей, что согласуется с данными о величине оптической анизотропии макромолекул (см. выше и рис. 1).

Выводы

1. На большом числе образцов привитых сополимеров: ПММА, ПБМА и ПтБМА с ПС подтверждено, что оптическая анизотропия молекул граffтполимеров весьма чувствительна к частоте прививки и длине прививаемых ветвей.

2. Изучение методом светорассеяния композиционной неоднородности граffтполимеров позволяет получить данные о ширине распределения по массе и составу макромолекул, необходимые для установления связи между свойствами последних и параметрами прививки.

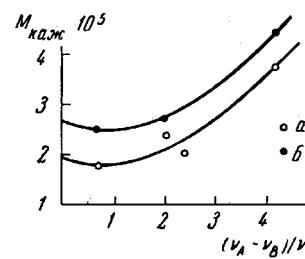


Рис. 2. Зависимость $M_{kаж}$ от $(\nu_A - \nu_B) / \nu$ для образцов граffтполимеров 57/2 (a) и 126 (b)

3. Оценка жесткости цепей граffтполимеров по величине оптической анизотропии и по средним размерам клубков, измеряемым методом свето-рассеяния, дает согласующиеся результаты.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, С. И. Кленин, В. Е. Эскин. Высокомолек. соед. 5, 3, 1963.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
3. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965.
4. W. A. Stockmayer, L. D. Moog, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
5. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. Rend., 246, 3167, 1958.
6. W. Bushuk, H. Benoit, Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
7. H. Benoit, C. Wippler, J. Chim. phys., 57, 524, 1960.
8. M. Leng, H. Benoit, J. Chim. phys., 58, 480, 1961.
9. В. Е. Эскин, Усп. физ. наук, 82, 649, 1964.
10. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Высокомолек. соед. 6, 896, 1964.
11. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед. 6, 1541, 1964.
12. В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Рогожкина, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед. 7, № 7, 1965.
13. M. Leng, Theses, Strasbourg, 1962.
14. Y. Gallot, M. Leng, Compt. Rend., 254, 2334, 1962.
15. M. Leng, H. Benoit, J. Polymer. Sci., 57, 263, 1962.
16. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физ. 23, 690, 1952.
17. В. Н. Цветков, Усп. физ. наук, 80, 51, 1963.
18. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943; 28, 1553, 1945.
19. D. K. Carpenter, W. R. Krigbaum J. Chem. Phys., 24, 1041, 1956.
20. T. B. Rinsinger, T. S. Bartlett, W. H. Rauscher, J. Appl. Polymer. Sci., 6, 529, 1962.
21. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
22. P. I. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
23. S. N. Chinai, R. A. Guzzi, J. Polymer Sci., 21, 417, 1956.
24. S. N. Chinai, T. S. Matlack, A. L. Resnick, R. T. Sanuels, J. Polymer Sci., 17, 391, 1955.

OPTICAL PROPERTIES OF BUTYL METHACRYLATE-STYRENE AND METHYL METHACRYLATE-STYRENE GRAFT COPOLYMER MACROMOLECULES

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

Summary

The birefringence and light scattering of solutions of a number of methyl methacrylate-styrene and butyl methacrylate-styrene graft copolymers differing in the content and chain length of the grafted- on styrene have been investigated. An attempt was made to correlate the optical anisotropy values of the graft copolymer molecules with the parameters characterizing the grafting process. For some graft copolymer specimens the degree of heterogeneity with respect to the mass and composition of the macromolecules has been investigated. Evaluation of the chain rigidity of the graft copolymers from their optical anisotropy and from the average coil size as determined by the light scattering method has led to results in agreement with each other.
