

**КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ СТАТИСТИЧЕСКИХ
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

***В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина,
Ю. П. Вырский***

В работе [1, 2] была обнаружена аномально большая композиционная неоднородность статистических сополимеров стирола с метилметакрилатом. Возникает вопрос, является ли такая высокая композиционная неоднородность общим свойством статистических сополимеров или она обусловлена особенностями механизма сополимеризации данной пары мономеров стирол — метилметакрилат. С целью выяснения этого вопроса мы предприняли изучение композиционной неоднородности ряда образцов статистических сополимеров стирола с бутилметакрилатом (СБМ).

Количественное изучение композиционной неоднородности основано на измерении интенсивности света, рассеянного растворами данного сополимера в наборе растворителей с различными показателями преломления n [3, 4].

Выбор системы стирол — бутилметакрилат обусловлен в большой степени тем, что по оптическим свойствам полибутилметакрилат, так же как и полиметилметакрилат, значительно отличается от полистирола. Нефелометрические измерения производили на усовершенствованном фотоэлектрическом нефелометре Пикера [5], рефрактометрические: dn/dc — на дифференциальном рефрактометре фирмы «Полимер консалтантс» (Англия), n — на рефрактометре ИРФ-23.

Все измерения производили, как правило, при двух длинах волн света — 4360 и 5460 Å и 25° С. Нефелометр калибровали по рассеянию бензола.

Сополимеризацию проводили в блоке при 70° (для образца СБМ-1 при 60°) с использованием в качестве инициатора перекиси бензоила (0,5% от веса смеси мономеров). Полученный сополимер растворяли в бензole, переосаждали метанолом, после чего высушивали в вакууме до постоянного веса.

Данные, относящиеся к оптическим свойствам гомополимеров и использованных растворителей, приведены в табл. 1; относящиеся к полимеризации — в табл. 2. Данные нефелометрических и рефрактометрических измерений сведены в табл. 3.

Зависимость $M_{\text{кажд}} / M_w$ от $(v_A - v_B) / v$ для исследованных сополимеров в соответствии с теорией явления [3, 4] во всех случаях оказалась параболической (рис. 1).

Степень средней композиционной неоднородности $Q / Q_{\text{макс}}$ всех образцов сополимера СБМ (табл. 2) оказывается низкой вплоть до глубины превращения $\sim 95\%$. Оценка возможной погрешности в определении $Q / Q_{\text{макс}}$ дает для нее величину $\pm 5\%$. Можно поэтому считать, что заметного отличия в степени неоднородности образцов сополимера СБМ-2, СБМ-3, СБМ-4 и СБМ-6 не установлено.

Такая неоднородность ($Q / Q_{\text{макс}} = 0,05 \div 0,10$), хотя и превышает вытекающую из принятых представлений о сополимеризации [6], значительно ниже неоднородности сополимеров стирола с метилметакрила-

Таблица 1

**Показатели преломления n использованных растворителей
и инкременты ν_A и ν_B гомополимеров в них**
($\lambda_1 = 4360 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 5460 \text{ \AA}$)

Растворитель	n		ν_A		ν_B	
	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
Бутанон	1,3853	1,3784	0,227	0,215	0,103	0,102
CCl ₄	1,4700	1,4600	0,159	0,147	0,026	0,027
Бензол	1,5200	1,5023	0,108	0,105	-0,023	-0,014
Бромбензол	1,5840	1,5634	0,043	0,042	-0,084	-0,073
Бromoформ	1,6179	1,5989	0,015	0,012	-0,129	-0,118

Таблица 2

Данные о сополимеризации стирола с бутилметакрилатом

Образец сополимера	Температура полимеризации, °C	Молярное соотношение стирол : бутилметакрилат в исходной смеси	Время сополимеризации, часы	Конверсия, %	$M_w \cdot 10^{-3}$	α	$\frac{P}{M_w}$	$\frac{Q}{M_w}$	$\frac{Q}{Q_{\max}}$	
									расчетное	измеренное
СБМ-2	70	0,54:0,46	24	90,0	242	0,44	0,009	0,022	0	0,09
СБМ-4	70	0,56:0,44*	3,7	19,6	164	0,47	0,011	0,015	0	0,06
СБМ-3	70	1:2	24	94,7	383	0,28	-0,016	0,016	0,018	0,08
СБМ-6	70	1:2	1	8,5	220	0,32	-0,034	0,021	0	0,10
СБМ-1	60	1:2	6	11,7	422	0,34	-0,054	0,038	—	0,17

* Азеотроп.

Таблица 3

Данные рефрактометрических и нефелометрических измерений

($\lambda_1 = 4360 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 5460 \text{ \AA}$)

Образец	Длина волн	Бутанон		CCl ₄		Бензол		Бromoформ		$M_{\text{каjk}} \cdot 10^{-3}$	
		ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$		
СБМ-2*	λ_1	0,157	0,79	244	0,085	1,6	268	0,034	3,9	357	-0,064
	λ_2	0,151	0,75	252	0,080	1,5	267	0,036	3,3	308	-0,059
СБМ-4	λ_1	0,162	0,77	167	—	—	—	0,038	3,5	212	-0,061
	λ_2	0,154	0,73	169	—	—	—	0,041	2,9	194	-0,056
СБМ-3	λ_1	0,137	0,91	388	0,063	2,1	385	0,0162	8,1	658	-0,090
	λ_2	0,133	0,85	383	0,061	2,0	365	0,0216	5,5	515	-0,082
СБМ-6	λ_1	0,144	0,86	212	—	—	—	0,0177	7,4	400	-0,082
	λ_2	0,138	0,82	212	—	—	—	0,0226	5,3	247	-0,076

Бромбензол

СБМ-1 ** | λ_1 | 0,145 | 0,86 | 393 | -0,041 | -3,1 | 732 | 0,023*** | 5,7 | 675 | -0,089 | -1,6 | 524

* [η] при 25° в CH₃COC₂H₅, CCl₄, C₆H₆, CHBr₃: 0,67; 0,84; 0,82; 0,77.

** [η] при 25° в CH₃COC₂H₅, CCl₄, C₆H₆, CHBr₃: 1,10; 1,46; 1,32; 1,10.

*** Вычислено по ν_A и ν_B .

том [1, 2]. Причины различия в составе макромолекул при сополимеризации двух пар мономеров подлежат выяснению в процессе дальнейших исследований.

Для наиболее высокомолекулярных образцов СБМ-1 и СБМ-3 были определены также молекулярные размеры. Среднеквадратичные радиусы инерции (R^2)^{1/2} вычисляли из начального наклона графиков (рис. 2)

экстраполяции величины $(cH / I_\theta)_{c=0}$ как функции $\sin^2 \theta / 2$ к нулевому углу рассеяния (I_θ — интенсивность рассеяния под углом θ , H — оптическая постоянная растворов, c — концентрация).

Согласно теории [7, 8], измеряемая для сополимеров величина R^2 , так же как и молекулярный вес $M_{\text{каж}}$, есть функция оптических свойств компонентов сополимера и растворителя, а именно:

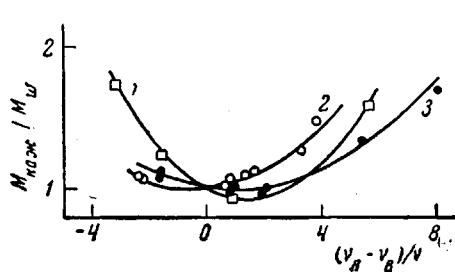


Рис. 1. Зависимость $M_{\text{каж}} / M_w$ от $(v_A - v_B) / v$ для различных образцов сополимера СБМ: 1 — СБМ-1, 2 — СБМ-2, 3 — СБМ-3

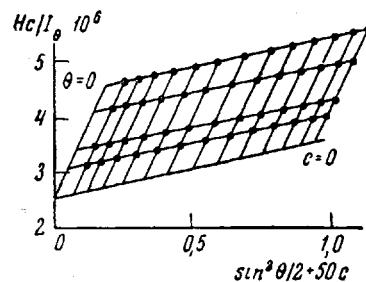


Рис. 2. График двойной экстраполяции данных светорассеяния раствора СБМ-3 в бутаноне ($\lambda = 4360 \text{ \AA}$)

понентов сополимера и растворителя, а именно:

$$\overline{R_{\text{каж}}} = \frac{xv_A}{v} \overline{R_A^2} + \left(1 - \frac{xv_A}{v} \right) \overline{R_B^2} + \frac{xv_A}{v} \left(1 - \frac{xv_A}{v} \right) \bar{l}^2, \quad (1)$$

где $\overline{R_A^2}$ и $\overline{R_B^2}$ — средние квадраты радиусов инерции для звеньев компонентов A и B в молекулах сополимера, \bar{l}^2 — средний квадрат расстояния между центрами тяжести тех и других звеньев в молекулах. Соотношение (1) показывает, что в общем случае величина $\overline{R_{\text{каж}}^2}$ есть квадратичная

функция переменной xv_A / v . Для статистических сополимеров (в отличие, например, от блок-сополимеров) $\bar{l}^2 = 0$; следовательно, $\overline{R_{\text{каж}}^2} = \overline{R_A^2} = \overline{R_B^2}$ и $\overline{R^2}$ не зависит от оптических свойств растворителя. Из рис. 3 видно, что измеренные величины группируются в пределах обычной погрешности измерений около среднего значения $(\overline{R^2})^{1/2} = 310 \text{ \AA}$. Таким образом, термодинамические свойства окружения, определяющие средние размеры клубков в растворе, оказываются для молекул СБМ-3 в этих четырех растворителях близкими.

Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции $(\overline{R^2})^{1/2}$ от величины xv_A / v для образца СБМ-3 в различных растворителях

Указанное обстоятельство, по-видимому, типично для сополимеров, между звеньями которых преобладают при взаимодействии силы отталкивания [3]. В данном случае это подтверждается измерениями характеристической вязкости (табл. 3). Если учесть, что $[\eta] \sim (\overline{R^2})^{3/2}$, то максимальному различию величин $[\eta]$ соответствует разница в средних молекулярных размерах, не превышающая 8—10%.

Форма кривых рассеяния растворов образца СБМ-3 (рис. 2) показывает, что полидисперсность в нем обычна для полимеров, получаемых радикальной полимеризацией, и характеризуется отношением $M_z : M_w = 3:2$ [9]. Введя соответствующую поправку на полидисперсность, можно получить для СБМ-3 величину $(\overline{R^2} / P)^{1/2} = 4,85 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ (P — коэффициент полимеризации). Принимая коэффициент набухания клубков полистирола и полибутилметакрилата соответствующего коэффициента поли-

меризация $\alpha = 1,4$, получим для этих полимеров $(\bar{R}^2 / P)^{1/2} = (4,2 - 3,7) \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ [10]. Такая оценка показывает, что средние размеры клубков сополимера СБМ в растворе на 15—30% превышают размеры клубков соответствующих гомополимеров. Аналогичный результат ранее был получен для статистических сополимеров стирола с метилметакрилатом [3]. Соответственно равновесная гибкость цепей исследованного сополимера оказывается меньше гибкости цепей гомополимеров.

Авторы пользуются случаем выразить свою признательность А. И. Шатенштейну за содействие выполнению данной работы.

Выводы

1. Методом светорассеяния изучена композиционная неоднородность ряда образцов статистического сополимера стирола с бутилметакрилатом.
2. Установлено, что степень композиционной неоднородности этих образцов, хотя и превышает расчетную, невелика ($\sim 0,10$) и значительно ниже неоднородности сополимеров стирола с метилметакрилатом [1, 2].
3. Измерение размеров клубков позволяет оценить равновесную гибкость цепей сополимера стирола с бутилметакрилатом, которая оказываеться меньше гибкости цепей соответствующих гомополимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
28 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Бааронская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 5, 896, 1964.
2. И. А. Бааронская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 526, 1965.
3. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
4. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. rend., 246, 3167, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1619, 1958.
5. А. Л. Изюмников, В. Е. Эскин, Приборы и техника эксперимента, 1964, № 5, 178.
6. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., 1953.
7. Н. Benoit, C. Wippler, J. Chim. Phys., 57, 524, 1960.
8. M. Leng, H. Benoit, J. Chim. Phys., 58, 480, 1961.
9. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
10. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.

COMPOSITION HETEROGENEITY OF STATISTICAL STYRENE—BUTYL METHACRYLATE COPOLYMERS

V. E. Eskin, A. L. Izumnnikov, E. D. Rogozhkina, Yu. P. Vyrskii

Summary

The composition heterogeneity of a number of statistical styrene—butyl methacrylate copolymers has been determined by means of light scattering in a series of solvents. For all the specimens investigated the degree of composition heterogeneity was not large ($\approx 0,10$) and, in particular, much less than the heterogeneity of styrene—methyl methacrylate copolymers. The coil dimensions measured for two specimens display close values in different solvents. The flexibility of the molecular chains of the copolymers is less than that of the corresponding homopolymers.