

УДК 678.01:53.678 = 13:678(744 + 746)

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФРАКЦИЙ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ —
СТИРОЛ**

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

В предыдущих работах [1—3] было проведено исследование гидродинамических и оптических свойств макромолекул привитых сополимеров. Результаты этих исследований показали, что структура привитых сополимеров зависит от молекулярных параметров входящих в них гомополимеров. В связи с этим было интересно более детально изучить привитые сополимеры с сильно различающимися характеристиками исходных гомополимеров.

В этой работе исследовались образцы, полученные фракционированием двух типов привитых сополимеров, у которых полистирол (ПС) прививался на полиметилметакрилат (ПММА) — основная цепь, различавшийся по величине молекулярных весов (M) и молекулярновесовым распределениям (МВР).

Исходные и конечные продукты синтеза и фракционирования исследовали при помощи ряда физических методов.

Седиментация и диффузия. Седиментационные измерения проводили на отечественной ультрацентрифуге УЦА-5 (СКБ БФЭМ), спаженной поляризационно-интерферометрической оптикой [4]. Коэффициенты диффузии определяли на диффузометре Цветкова [5]. Все измерения проведены в бутилацетате.

Светорассеяние. Интенсивность светорассеяния растворов привитых сополимеров измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Софика». Молекулярные веса (M_w) получены методом двойной

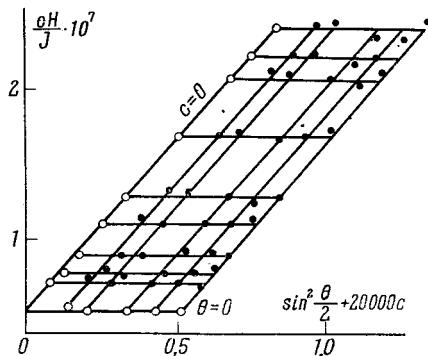


Рис. 1. График двойной экстраполяции данных светорассеяния раствора фракции 3 привитого сополимера I в метилэтилкетоне

ной экстраполяции по измерению в одном растворителе (бутилацетат или метилэтилкетон), где величина dn/dc имеет порядок 0,2, и ошибка в определении M_w (даже при наличии существенной композиционной неоднородности) не превышает 10%. При изучении привитых сополимеров методом светорассеяния обращает на себя внимание тот факт, что для всех исследованных образцов наклон кривых $cH/I_\theta = f(c)$ (где c — концентрация раствора; H — оптическая постоянная, зависящая от инкремента показателя преломления; I_θ — избыточная интенсивность рассеяния), начиная с концентраций 0,02—0,01 $\text{g}/100 \text{ см}^3$ и ниже, обращается в нуль (см. рис. 1) независимо от природы растворителя. Следовательно, экстраполяция к $c = 0$ из области концентраций, превышающих указанную, может исказить значения M_w .

Двойное лучепреломление в потоке. Динамическое двойное лучепреломление измеряли по стандартной методике [6] в приборе с внутренним ротором.

длинной 3 см. Эллиптический компенсатор имел разность хода $\delta = 0,041 \cdot 5,46 \cdot 10^{-5}$ см.

Привитые сополимеры синтезировали по описанной ранее методике [7]. В этом случае имеется возможность отдельно характеризовать исходные продукты сополимеризации; некоторые характеристические величины исходных гомополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходных продуктов сополимеризации и фракционирования привитых сополимеров

Исходные продукты	$[S] \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$
ПММА _I (основная цепь привитого сополимера I)	60	0,55	$9,7 \cdot 10^3$	$10 \cdot 10^3$
ПММА _V (основная цепь привитого сополимера V)	7,2; 8,6; 9,8	2,7	220, 250, 290	—
Цепи ПС привитого сополимера I	1,2	8,9	25	—
Цепи ПС привитого сополимера V	0,8	11,5	11	—
Привитой сополимер V до фракционирования	25	1,5	$2,1 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^3$

На рис. 2 представлены седиментационные диаграммы двух образцов ПММА, являющиеся основными цепями привитых сополимеров I и V. Полимер, образующий основные цепи привитого сополимера I, соответствует узкой фракции (рис. 2, б), тогда как полимер, образующий основную цепь привитого сополимера V, характеризуется широким МВР и состоит из отдельных компонентов (рис. 2, а).

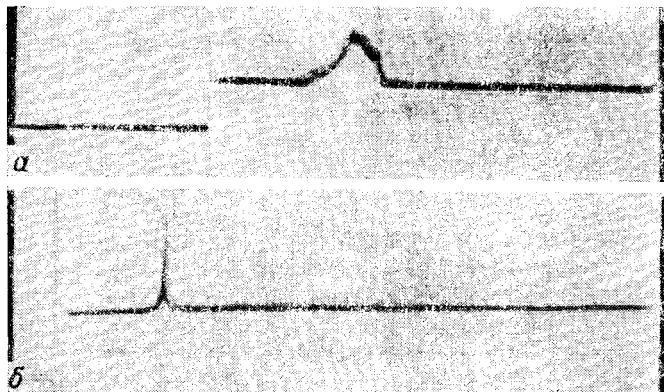


Рис. 2. Седиментационные диаграммы образцов ПММА, состоящие основные цепи привитых сополимеров:

а — ПММА_V, б — ПММА_I

Привитые сополимеры I и V были расфракционированы петролейным эфирем из 1%-ного раствора в смеси бензол — хлорбензол (1 : 1), последние фракции высажены метанолом [3]. Результаты исследования полученных фракций приведены в табл. 2.

Составы фракций привитых сополимеров (содержание ПС — x) определяли по их инкрементам показателя преломления в предположении об аддитивности инкремента показателя сополимера по отношению к гомополимерам. Инкременты определяли при помощи рефрактометра ИРФ-23 с дифференциальной кюветой. Значения составов, полученные таким методом, сопоставляли с результатами элементарного анализа (по содержанию С и Н), и в некоторых случаях было обнаружено существенное различие между ними. Для выяснения причины этих расхождений составы образцов определяли также при помощи поляризационного диффузометра, позволяющего регистрировать присутствие в растворе примесей и учитывать погрешность,

вносимую ими в значения инкрементов показателя преломления сополимера [9]. Оказалось, что во фракциях привитых сополимеров присутствует низкомолекулярная примесь, искажающая значения состава, полученные при помощи рефрактометра. На рис. 3 приведены интерференционные кривые диффузий фракции 2 привитого

Таблица 2

Сводная таблица результатов измерений

Привитый сополимер	Фракция, №	Весовая доля	$[S] \cdot 10^3$	$D \cdot 10^7$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$M_w \cdot 10^{-6}$	$x, \% \text{ ПС}$	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$ ПММА	$\left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{10^{25} \text{ см}^3}\right) \cdot$	S	$(R^2)_D^{1/2}, \text{ \AA}$	$(R^2)_D^{1/2}, \text{ \AA}$	$(\overline{R^2})_D^{1/2}, \text{ \AA}$
$x=91\%$	1	0,075	24,7	0,84	3,2	3,3	89	350	710	60	430	490	430
	2	0,295	25	1	2,7	—	91	240	830	60	360	460	460
	3	0,480	25,7	0,93	2,9	—	91	260	700	60	390	—	510
	4	0,204	24	1,12	2,3	—	91	210	780	60	320	450	470
	5	0,072	25	1,18	2,1	—	92	170	780	56	300	—	460
	6	0,182	19,6	1,2	1,8	2,1	92	150	780	56	300	300	430
	7	0,055	13,6	2,4	0,6	—	—	—	470	50	150	—	290
	8	0,059	—	11,4	$10 \cdot 10^{-3}$	—	100	—	—110	—	—	—	—
$x=83\%$	1	0,21	30	0,43	8	11	73	$2,1 \cdot 10^3$	1180	220	—	1400	1220
	2	0,25	30—60	0,48	5—12	32	75	$(1,2—3) \cdot 10^3$	3540	370	—	1500	1160
	3	0,15	30—40	0,57	5—7	18	81	$(0,95—1,3) \cdot 10^3$	7030	310	—	1200	1000
	4	0,39	—	8,7	$25 \cdot 10^{-3}$	—	100	—	—	—	—	—	—

того сополимера V в бромоформе, где отчетливо видно присутствие примеси с отрицательным инкрементом показателя преломления (кривая с максимумом направлена вниз). Сам привитой сополимер, имеющий в бромоформе очень малый инкремент ($dn/dc = 1 \cdot 10^{-2}$), образует небольшой пик с максимумом, направленным вверх. Значение показателя преломления $n \approx 1,5$, полученное для примеси, позво-

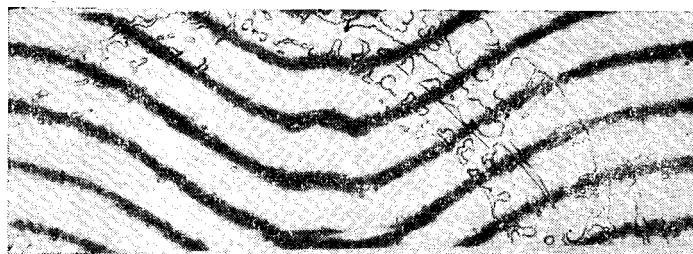


Рис. 3 Интерференционные кривые δ , полученные при диффузии фракции 2 привитого сополимера V

ляет предположить, что во фракциях присутствует некоторое количество растворителя, не испарившегося при их высушивании до постоянного веса. Аналогичный факт обнаружен недавно в работе [10]. Составы, полученные при помощи поляризационного диффузометра, согласуются с данными элементарного анализа.

Обсуждение результатов

Как видно из табл. 2, весовая доля стирола во фракциях привитого сополимера V остается практически постоянной при уменьшении M фракций, а следовательно и M основных цепей этих фракций. В данном случае этот факт указывает на статистический характер прививки ПС. Подтверждением этого должно быть подобие МВР фракций привитого сополимера и его основной цепи. Действительно, седиментационные (рис. 4, a) и диффузионные (по работе [11]) оценки МВР фракций образца V показывают, что они состоят из трех компонентов в соответствии с видом полидисперсности полимера, образующего основную цепь (рис. 2, a), причем уменьшение M фракций идет по мере увеличения доли низкомолекулярного ком-

понента (табл. 3). В отличие от образца V, МВР привитого сополимера I сильно отличается от МВР полимера, образующего основную цепь, являющейся узкой фракцией (рис. 2, б). При седиментационном исследовании привитого сополимера I (рис. 4, б) и ряда аналогичных образцов, синтезированных на высокомолекулярных основных цепях с узкими МВР, обнаружилось, что все они состоят из набора дискретных компонентов, сильно

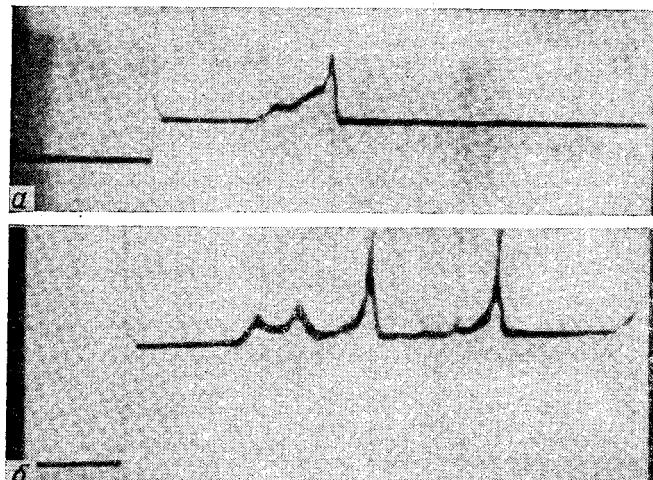


Рис. 4. Типичные седиментационные диаграммы фракций привитых сополимеров:

а — фракция 4 привитого сополимера V, б — фракция 2 привитого сополимера I

различающихся по M , причем для некоторых фракций M_{SD} (константы $[S]$), даже меньше молекулярного веса основной цепи. Это позволяет предположить, что в процессе прививки на очень высокомолекулярную основную цепь может происходить ее деструкция. Следствием сильной полидисперсности фракций привитого сополимера I было различие в значениях

Таблица 3
Характеристика молекулярновесового распределения трех фракций сополимера V

Фракция	Компоненты	Весовая доля	$[S] \cdot 10^{13}$	$D \cdot 10^7$	$M_{SD} \cdot 10^{-6}$
2	I	0,6	27	0,9	3,4
	II	0,4	22	1,2	2
4	I	0,3	30	0,8	4
	II	0,5	27	1,2	2,3
6	III	0,2	21	2,2	1
	I	0,2	27	0,8	3,4
	II	0,5	24	1,4	2,1
	III	0,3	15	2,5	0,7

M_{SD} и M_w для фракций 2 и 3. Значения M_{SD} и M_w оказались близкими лишь в случае фракции 1, являющейся унимодальной. Различие в составе фракций привитого сополимера I указывает на то, что его фракционирование идет как по молекулярному весу основной цепи, так и по содержанию стирола, в то время как фракционирование образца V идет по M основной цепи, о чем свидетельствует малое различие в содержании стирола в разных фракциях. Это обстоятельство подтверждается и данными по оптической анизотропии статистического сегмента макромолекул (а₁ —

$- \alpha_2$), непосредственно характеризующей структуру макромолекул (табл. 2).

В работе [12] было показано, что при прочих равных условиях величина оптической анизотропии макромолекулы привитого сополимера практически не зависит от длины ее основной цепи, аналогично независимости $(\alpha_1 - \alpha_2)$ от молекулярного веса для линейных гомополимеров. Поэтому совпадение величин оптической анизотропии для всех фракций образца V (кроме фракции 7) свидетельствует о тождественном строении их молекул в отношении частоты прививки и длины боковых ветвей. В случае фракции 7 длины основной цепи и привесков становятся уже соизмеримыми, и модель «гребенки» перестает быть строго применимой, что, по-видимому, и приводит к заметному уменьшению величины оптической анизотропии.

Напротив, для фракций образца I именно различие в составе (величина x) приводит к большому различию величин оптической анизотропии. Значение $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для фракции 3, содержащей наибольшее количество полистирола, очень велико и совпадает с величиной, полученной для одного из сополимеров (B1₂) в работе [12]. В сравниваемых сополимерах длина бокового привеска велика ($M \approx 25\,000$).

Используя метод оценки скелетной гибкости цепей привитых сополимеров по их оптической анизотропии, предложенный в работе [12], можно получить величины S (число мономерных звеньев в статистическом сегменте), приведенные в табл. 2. Они свидетельствуют о значительном увеличении жесткости полимерных цепей при объединении их в макромолекулу привитого сополимера. Как было показано в работе [13], размеры молекул привитых сополимеров значительно меньше размеров молекул гомополимеров того же M . В табл. 2 помещены размеры макромолекул сополимеров, полученные из данных по диффузии $\overline{(R^2)}_D^{1/2}$, светорассеянию $\overline{(R^2)}_Z^{1/2}$ и по характеристическим углам ориентации $\overline{(R^2)}_\phi^{1/2}$. Сравнение размеров молекул фракций сополимеров с размерами молекул линейных гомополимеров свидетельствует о значительной компактности макромолекул привитых сополимеров. Так, например, отношение M/v (v — объем молекулы) макромолекул фракции 3 образца I превосходит эту величину у макромолекул основной цепи этой же фракции примерно в 40 раз.

Выходы

1. Методами двойного лучепреломления в потоке, седиментации, диффузии и светорассеяния исследованы образцы, полученные фракционированием двух привитых сополимеров полиметилметакрилат (ПММА) — полистирол (ПС) с основными цепями (ПММА), отличающимися по молекулярным весам и молекулярновесовым распределениям.

2. При фракционировании привитого сополимера, полученного на ПММА с узким МВР и $M = 1 \cdot 10^7$, фракции состоят из широкого набора дискретных компонентов и отличаются по содержанию ПС.

3. При фракционировании привитого сополимера, полученного на ПММА с $M = 2 \cdot 10^5$ и достаточно широким МВР, фракции повторяют МВР основной цепи и очень близки по содержанию ПС.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 VI 1966

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, 884, 1965.
4. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, И. Б. Степаненко, Высокомолек. соед., 6, 69, 1964.
5. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.

6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворе, изд-во «Наука», 1964.
 7. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
 8. Y. Gallot, P. Rempp, Y. Parrod, J. Polymer Sci., B1, 326, 1963.
 9. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., A9, 1435, 1967.
 10. P. H. Norberg, L. O. Sudelöf, Makromolek. Chem., 77, 77, 1964.
 11. А. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 7, 902, 1965.
 12. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 6, 400, 1964.
 13. В. Н. Цветков, Г. А. Андреева, И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Е. Эскин, J. Polymer Sci., C16, 239, 1967.
-

HYDRODYNAMIC AND OPTICAL STUDY OF FRACTIONS
OF GRAFT-COPOLYMERS OF METHYLMETHACRYLATE
AND STYRENE

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

Summary

By means of fractional precipitation in system benzene — chlorobenzene 1 : 1 (solvent) and petroleum ether (precipitant) two samples of graft-copolymers of polymethylmethacrylate (the main chain) and polystyrene with very different molecular weights and molecular-weight distribution has been fractionated. At study the fractions by sedimentation, diffusion, dynamic birefringence and light scattering molecular weights, dimensions and optical anisotropy of static segment of macromolecule have been determined. The structure of the macromolecules of graft-copolymers is discussed.