ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) IX 1967 № 3

УДК 678-13+678.744+678.746

О ПРЕДЕЛАХ КОМПОЗИЦИОННОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

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

Ранее нами было показано [1], что степень композиционной неоднородности [2, 3] статистических сополимеров стирола с бутилметакрилатом (СБМ) значительно ниже неоднородности, найденной для некоторых образцов статистических сополимеров стирола с метилметакрилатом [2, 4, 5]. В настоящей работе исследование [1] дополнено данными о степени неоднородности статистических сополимеров СБМ, синтезированных при двух температурах полимеризации (70 и 30°). Кроме того, для проверки правильности применяемой методики проведены измерения светорассеяния смеси гомополимеров. В качестве дополнительного критерия степени неоднородности сополимеров СБМ использован метод турбидиметрического титрования.

Образцы сополимеров СБМ получали по той же методике, как и в работе [1]. Отличие состояло в том, что при температуре сополимеризации 30° применяли комплексный инициатор: перекись бензоила — диметиланилин [6] в соотношении 1 : 3 для образца СБМ-11 и 1 : 1 для СБМ-12. Методика рефрактометрических и нефелометрических измерений та же, что в работе [1]. Турбидиметрическое титрование проводили на фотоэлектрическом турбидиметре ФЭТ-1 [7], используя в качестве растворителя бутанон, а в качестве осадителя — метанол *. Начальная концентрация титруемых растворов $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ *г/мл*, скорость добавления осадителя 0,435 *мл/мин*.

Результаты измерений инкремента показателя преломления $\nu = dn/dc$, кажущегося молекулярного веса $M_{каж}$ и среднего квадрата радиуса инерции $\overline{R^2_{каж}}$ образцов полистирола (ПС), полибутилметакрилата (ПБМ), а также их смеси (в весовом соотношении 1 : 2) в трех растворителях представлены в табл. 1.

На рис. 1 изображена зависимость кажущегося молекулярного веса $M_{каж}$ от величины $(\nu_A - \nu_B)/\nu$. Сплошная линия представляет теоретическую кривую, рассчитанную по соотношению [2, 3]:

$$M_{каж} = \frac{1}{\nu^2}[\nu_A^2 x M_A + \nu_B^2(1-x)M_B], \qquad (1)$$

в котором x — весовая доля ПС, M_A и M_B — молекулярные веса ПС и ПМБ.

* Эта система рекомендована И. А. Барановской (ИВС АН СССР), использовавшей ее для нефелометрического титрования сополимеров стирола с метилметакрилатом.

Таблица 1

Данные рефрактометрических и нефелометрических измерений для растворов гомополимеров и их смеси

Образец	Длина волны	Бутанон			Бензол			Бромбензол		
		ν	$M_{каж} \cdot 10^{-6}$	$\overline{R^2}_{каж} \cdot 10^{-6}$ Å^2	ν	$M_{каж} \cdot 10^{-6}$	$\overline{R^2}_{каж} \cdot 10^{-6}$ Å^2	ν	$M_{каж} \cdot 10^{-6}$	$\overline{R^2}_{каж} \cdot 10^{-6}$ Å^2
ПС	λ_1*	0,229	0,96	0,1	0,109	0,99	0,2	0,0495	1,0	—
	λ_2*	0,217	0,95	—	0,105	0,97	0,2	0,0485	0,97	—
Смесь ПС : ПБМ (1 : 2 по весу)	λ_1	0,146	3,18	1,1	0,019	17,6	0,5	—0,039	22,0	1,7
	λ_2	0,140	3,36	1,3	0,024	8,1	0,4	—0,031	25,0	1,6
ПМБ	λ_1	0,103	7,20	1,7	—0,024	—	—	—0,084	—	—
	λ_2	0,102	7,23	1,7	—0,015	—	—	—0,073	—	—

* $\lambda_1 = 4360$ Å, $\lambda_2 = 5460$ Å.

Из рис. 1 видно, что экспериментальные значения $M_{каж}$, полученные для смеси гомополимеров даже в тех растворителях, где инкремент ν мал (бензол, бромбензол), близки к значениям $M_{каж}$, вычисленным по соотношению (1). Соответственно и величина параметра композиционной неод-

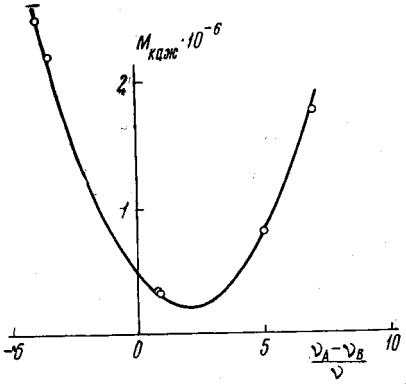

Рис. 1

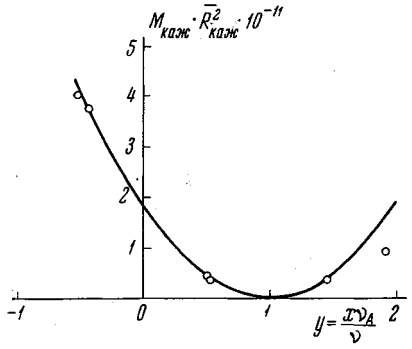

Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $M_{каж}$ от величины $(\nu_A - \nu_B) / \nu$ для смеси полистирола и полибутилметакрилата

Рис. 2. Зависимость $M_{каж} \cdot \overline{R}^2_{каж}$ от величины $x\nu_A / \nu$ для смеси полистирола и полибутилметакрилата

нородности Q, вычисленная по экспериментальным значениям $M_{каж}$, совпадает с рассчитанной по уравнению [2, 3]

$$Q = x(1-x)[(1-x)M_A + xM_B], \qquad (2)$$

которое при $x = 0{,}33$, $M_A = 1 \cdot 10^5$ и $M_B = 7{,}2 \cdot 10^5$ дает $Q = 6{,}8 \cdot 10^4$.

Теория светорассеяния растворов сополимеров в случае смеси гомополимеров приводит к соотношению [3, 8]

$$M_{каж} \cdot \overline{R}^2_{каж} = \frac{M_A \overline{R}_A{}^2}{x} y^2 + \frac{M_B \overline{R}_B{}^2}{1-x}(1-y)^2, \qquad (3)$$

где $y = x\nu_A / \nu$ (ν_A — инкремент ПС в данном растворителе), а $\overline{R}_A{}^2$ и $\overline{R}_B{}^2$ относятся к клубкам ПС и ПБМ соответственно.

На рис. 2 экспериментальные значения произведения $M_{каж} \cdot \overline{R}^2_{каж}$ нанесены как функция переменной y. Экспериментальные данные вполне

удовлетворительно совпадают с кривой, рассчитанной по соотношению (3).

Таким образом, измерения светорассеяния растворов смеси ПС и ПБМ в растворителях с малым ν подтверждают правильность применяемой методики определения степени композиционной неоднородности сополимеров.

Таблица 2

Данные рефрактометрических и нефелометрических измерений растворов сополимеров СБМ

Образец	Длина волны	Бутанон			Толуол			Бензол			Бромбензол		
		ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	$M_{каж} \cdot 10^{-3}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	$M_{каж} \cdot 10^{-3}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	$M_{каж} \cdot 10^{-3}$	ν	$\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}$	$M_{каж} \cdot 10^{-3}$
СБМ-11	λ_1	0,143	0,88	123	—	—	—	0,017	7,8	245	—0,043	—3,1	150
	λ_2	0,138	0,83	127	—	—	—	0,022	5,5	137	—0,035	—3,5	146
СБМ-12	λ_1	0,142	0,89	168	0,023	5,5	200	0,0165	8,1	217	—0,043	—3,1	220
	λ_2	0,137	0,84	175	0,027	4,3	190	0,0215	5,6	185	—0,035	—3,5	215
СБМ-73	λ_1	0,146	0,86	202	0,025	5,1	202	0,0175	7,6	256	—0,042	—3,2	202
	λ_2	0,140	0,82	205	0,029	4,0	209	0,022	5,5	215	—0,034	—3,6	207
СБМ-7	λ_1	0,178	0,71	126	—	—	—	0,0505	2,6	140	0,028*	4,6	127*
	λ_2	0,169	0,68	132	—	—	—	0,052	2,3	140	0,030*	3,9	136*

* Измерено в хлорбензоле.

В табл. 2 приведены результаты рефрактометрических и нефелометрических измерений для четырех образцов сополимера СБМ.

Данные, относящиеся к условиям полимеризации исследованных образцов сополимера СБМ, и результаты определения степени композиционной неоднородности сведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные по сополимеризации образцов сополимера СБМ

Образец	Температура полимеризации, °С	Состав исходной смеси мономеров С : БМ, моли	Количество перекиси бензоила в смеси, %	Время полимеризации, часы	Конверсия, %	Средневесовое содержание стирола в сополимере	$M_w \cdot 10^{-5}$	$Q/M_w \cdot 10^{-2}$	$Q/Q_{макс}$
СБМ-11	30	1:2	0,5	9,0	10,0	0,32	1,3	1,1	0,05
СБМ-12	30	1:2	1,0	56,0	23,0	0,31	1,8	0,5	0,02
СБМ-73 *	70	1:2	0,5	0,5	5,4	0,33	2,0	~0	~0
СБМ-7	70	2:1	0,5	2,25	13,2	0,57	1,3	~0	~0

* Образец синтезирован А. Д. Литмановичем (ИНХС АН СССР).

Иллюстрацией к измерениям $M_{каж}$ сополимеров СБМ может служить рис. 3, который показывает, что $M_{каж}$ либо весьма мало (СБМ-11, СБМ-12), либо совсем не зависит от величины $(\nu_A - \nu_B) / \nu$ (СБМ-73, СБМ-7). Такому поведению $M_{каж}$ соответствует весьма низкая степень композиционной неоднородности $Q / Q_{макс}$, не превышающая 0,05 (табл. 3). Измерения светорассеяния в растворителях с малым значением инкремента показателя преломления ($\nu < 0{,}05$) имеют наибольшее значение при определении малой композиционной неоднородности. Поэтому величину $Q / Q_{макс} \leqslant 0{,}05$ для статистических сополимеров стирола с бутилметакрилатом, полученную в данной работе с использованием нескольких таких растворителей, следует считать более надежной, чем значения 0,06—0,10, найденные ранее [1]. Следует, однако, иметь в виду, что тех-

ника метода светорассеяния не позволяет в настоящее время определять композиционную неоднородность Q точнее, чем с погрешностью порядка $5 \div 10\%$. Таким образом, определение степени композиционной неоднородности $Q / Q_{макс} \leqslant 0{,}05$ находится на границе возможностей метода. Это не позволяет в данное время обсуждать вопрос о том, превышает ли измеренная степень неоднородности сополимеров СБМ расчетную величину, составляющую при 95% конверсии ($x = 0{,}28$) $\sim 0{,}02$ [1]. То же замечание относится и к различию в степени неоднородности сополимеров СБМ, полимеризованных при 70 и 30°.

Для качественного суждения о композиционной неоднородности сополимера можно использовать метод турбидиметрического титрования. На рис. 4 представлена зависимость величины $(D - D_0) / (1 - \gamma)$ от γ для растворов гомополимеров ПС и ПБМ, их смеси (1 : 1 по весу), сополимеров СБМ-4 и СБМ-6 (см. [1]) и смеси СБМ-4 и ПС (9 : 1 по весу) (D и D_0 — оптическая плотность титруемого раствора в данный момент и до порога осаждения, γ — объемная доля осадителя в смеси).

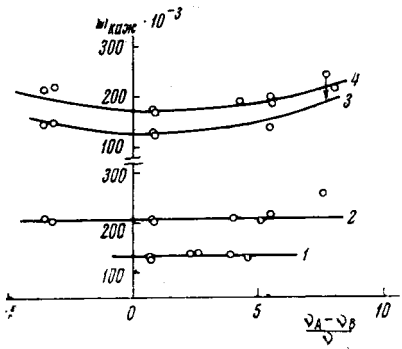

Рис. 3

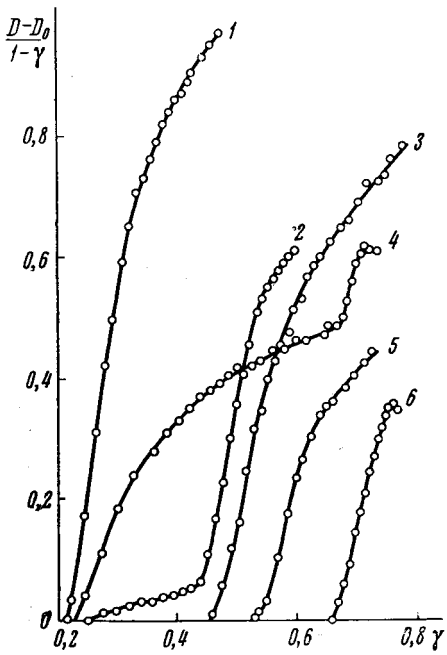

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $M_{каж}$ от величины $(\nu_A - \nu_B) / \nu$ для образцов сополимера СБМ: *1* — СБМ-7, *2* — СБМ-73, *3* — СБМ-11, *4* — СБМ-12

Рис. 4. Кривые турбидиметрического титрования гомополимеров ПС и ПБМ и сополимеров СБМ:
1 — ПС, *2* — СБМ-4 + ПС (9 : 1), *3* — СБМ-4, *4* — ПС + ПБМ (1 : 1), *5* — СБМ-6, *6* — ПБМ

Кривые титрования сополимеров СБМ-4 и СБМ-6 (*3* и *5* на рис. 4) подобны кривым титрования гомополимеров ПС и ПМБ (*1* и *6* на рис. 4), тогда как примесь гомополимера растягивает кривую и вызывает излом, характерный для кривой титрования смеси (*2* и *4* на рис. 4). Существенно также, что значение γ_0, соответствующее порогу осаждения сополимеров СБМ-4 и СБМ-6 (по отношению к величинам для гомополимеров ПС и ПБМ), в пределах погрешности измерений отвечает содержанию в них стирола x.

Таким образом, характер кривых турбидиметрического титрования сополимеров СБМ согласуется с малой степенью неоднородности, установленной для них методом светорассеяния в данной работе и работе [1].

Выводы

1. Измерениями светорассеяния растворов смеси гомополимеров подтверждена применимость метода светорассеяния для суждения о композиционной неоднородности сополимеров.

2. Определена степень композиционной неоднородности статистических сополимеров стирола с бутилметакрилатом, полученных в различных условиях. Найденные значения $Q / Q_{макс} \leqslant 0{,}05$ находятся на границе чувствительности метода.

3. Данные турбидиметрического титрования сополимеров СБМ качественно согласуются с результатами определения их композиционной неоднородности методом светорассеяния.

Научно-исследовательский
институт пластических масс
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
15 XII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, А. Л. Изюмников, Е. Д. Рогожкина, Ю. П. Вырский, Высокомолек. соед., 7, 1184, 1965.
2. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. Rend., 246, 3167, 1958; Canad. J. Chem., 36, 1616, 1958.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука» М., 1964.
4. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, А. Д. Литманович, А. В. Топчиев, Высокомолек. соед. 6, 896, 1964.
5. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 509, 1965.
6. M. Imoto, T. Otsu, T. Ota, Makromolek. Chem., 16, 10, 1955.
7. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, К. И. Жданова, П. П. Алиханов, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Химия», М.— Л., 1964.
8. M. Leng, H. Benoît, J. Chem. Phys., 58, 480, 1961.

ABOUT THE LIMITS OF COMPOSITION HETEROGENLITY OF STATISTICAL STYRENE BUTYLMETHACRYLATE COPOLYMERS

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

Summary

By means of light scattering it has been studied composition heterogenlity of statistical styrene butylmethacrylate copolymers. The found unhomogenenity is quite small and lays on the limit of the method sensitivity. Data of turbidimetric tetration of the copolymers qualitatively corraborate the ones of light scattering.