

УДК 678.01:53+541.8

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ  
НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский

В работе [1] были изложены результаты изучения зависимости основных гидродинамических параметров: константы седиментации  $S_0$ , коэффициента диффузии  $D_0$  и характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса статистического сополимера бутадиена (60 вес.%) и акрилонитрила (40 вес.%), состав которого близок к азеотропному. При этом было отмечено наличие специфических черт в поведении этого полимера. Данная работа посвящена широкому исследованию указанных выше характеристик бутадиен-нитрильных каучуков, содержащих 18 (СКН-18), 26 (СКН-26) и 54% (СКН-54) звеньев акрилонитрила в цепи. Мы также ставили своей задачей выявление и изучение тех специфических черт в поведении разбавленных растворов бутадиен-нитрильных каучуков, которые присущи им как растворам сополимера и полимера, цепи которого содержат полярные группы.

Экспериментальная часть

**Получение и фракционирование образцов.** Исходные образцы каучуков были получены в процессе эмульсионной полимеризации в присутствии окислительно-восстановительной системы персульфат калия — триэтаноламин при 30°. В качестве регулятора молекулярного веса использовали диизопропилксантогендисульфид. Концентрация эмульгатора в исходной смеси составляла 4 вес.% по отношению к весу мономеров. При таком количестве эмульгатора практически исключено протекание полимеризации акрилонитрила в водной фазе [2], о чем судили по характеру седиментационных диаграмм полученных образцов (унимодальное распределение [3]). Полимеризацию прекращали при следующих конверсиях мономеров: 40% для каучуков СКН-18 и СКН-54 и 65% — для СКН-26. При получении образца СКН-54 производили подпитку реакционной смеси более быстро расходующимся бутадиеном. Синтезированные в таких условиях образцы должны быть достаточно однородными по составу. Справедливость этого предположения была подтверждена специальным расчетом.

Образец каучука СКН-26 был расфракционирован стандартным образом в смеси бензол — метanol, а образцы СКН-18 и СКН-54 — в смеси метилэтилкетон (МЭК) — метanol. В результате фракционирования получали в каждом случае по 13—15 фракций, 6—9 из которых были затем всесторонне исследованы. Растворы 2—3 первых реакций были предварительно подвергнуты препартивному центрифугированию в течение 30 мин. в центробежном поле  $\sim 40\ 000\ g$ .

Содержание акрилонитрила в исследованных фракциях было определено для двух типов каучуков: СКН-26 и СКН-54. Систематического изменения состава от фракции к фракции обнаружено не было. Для сополимера СКН-18 состав фракций принимали равным составу исходного нефракционированного образца.

Выборочно была оценена полидисперсность ряда фракций по методу, описанному в работе [4] с учетом работы [5]. Для большинства фракций отношение среднечисленного и средневесового значений молекулярного веса  $M_w / M_n \sim 1,1—1,3$ , т. е. фракции были достаточно монодисперсны.

**Определение гидродинамических параметров и других характеристик растворов.** Большая часть опытов по определению величин  $D_0$ ,  $S_0$  и  $[\eta]$  была выполнена с использованием смешанных систем растворитель — осадитель, псевдоидеальных, либо близких к ним. Исходные данные для расчета значений  $M$  по формуле Сведберга были получены исключительно в смешанных растворителях: МЭК + циклогексан — для СКН-26 и СКН-54 и МЭК + изопропанол — для СКН-18. Так как компоненты смеси близки по плотности, то использование смешанных растворителей не вносит осложнений при интерпретации данных.

Опыты по диффузии были выполнены на диффузиометре Цветкова, опыты по седиментации — на ультрапартифице фирмы Фиве при скорости вращения ротора 46 000 об./мин. В опытах была использована стандартная бисекториальная кювета. Седиментационные кривые были симметричны, следовательно, смещение их максимума  $r_m$  могло быть использовано для расчета значений  $S$ . При расчетах использовали начальный, практически прямолинейный, участок графика зависимости  $\lg r_m$  от времени, поэтому введение поправок на давление и секториальное разбавление было излишним.

Методика определения удельного парциального объема, значений  $[\eta]$  и  $\theta$ -температуры, а также некоторые детали опытов и расчетов описаны нами ранее [1].

Все опыты, за исключением особо обсуждаемых случаев, были выполнены при температуре 20—22°.

### Результаты и их обсуждение

**Гидродинамическое поведение разбавленных растворов бутадиен-нитрильного сополимера СКН-18.** Наличие избирательных взаимодействий в растворах сополимеров обуславливает специфику их термодинамического и гидродинамического поведения [6]. Своеобразный эффект, связанный с такими взаимодействиями, был обнаружен нами при изучении зависимости характеристической вязкости от состава смешанного растворителя МЭК + циклогексан. Метилэтилкетон является хорошим растворителем для сополимера и осадителем для гомополимеров — полибутадиена и полиакрилонитрила; циклогексан — осадитель для полиакрилонитрила и сополимера и хороший растворитель для полибутадиена. При добавлении циклогексана к раствору каучука в метилэтилкетоне значение  $[\eta]$  не убывает, как обычно, а сначала сильно возрастает и только затем начинает быстро уменьшаться с увеличением процента осадителя в смеси (рис. 1). Наиболее сильно этот эффект выражен для высокомолекулярных фракций. Очевидно, при добавлении малых количеств циклогексана эффект разбухания клубка вследствие взаимодействия звеньев бутадиена с циклогексаном преобладает над стремлением звеньев акрилонитрила придать клубку более компактную форму. При дальнейшем добавлении циклогексана, наоборот, преобладает вторая тенденция, и размеры макромолекул начинают быстро убывать.

Обсуждаемые выше эффекты очень быстро убывают при увеличении количества звеньев акрилонитрила в цепи (в сочетании с одновременным значительным уменьшением процента циклогексана в критической области) — для сополимера СКН-54 была обнаружена уже обычная зависимость характеристической вязкости от количества осадителя. По-видимому, причина этого заключается в том, что по существу лишь молекулы каучука СКН-18 могут содержать большие или меньшие по длине блоки из звеньев бутадиена (в среднем по 4,5 звена). Для сополимеров, содержащих 28,40 и 54% акрилонитрила, образование микроблоков, состоящих из звеньев одного типа, маловероятно [7], поэтому исключено сильное нарушение обычной структуры клубка в растворе.

Использование в качестве осадителя изопропилового спирта вместо

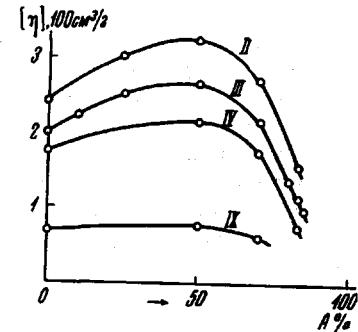


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости фракций СКН-18 от состава смеси МЭК + циклогексана; цифры на кривых — номера фракций.

циклогексана приводит к полному исчезновению специфических черт в поведении растворов исследованных сополимеров. Изопропанол является осадителем и для полибутадиена, поэтому при добавлении его к растворам фракций СКН-18 в МЭК значение  $[\eta]$  сразу же начинает монотонно убывать. Смесь МЭК + изопропанол 59 : 41 (по объему) является  $\theta$ -растворителем для сополимера СКН-18 при  $20^\circ$ . Характеристика растворов фракций в этой смеси дана в табл. 1.

Уравнения зависимости значений  $D_0$ ,  $S_0$  и  $[\eta]$  фракций в этом  $\theta$ -растворителе от их молекулярного веса, полученные из графиков на рис. 2, построенных по данным табл. 1, имеют вид:

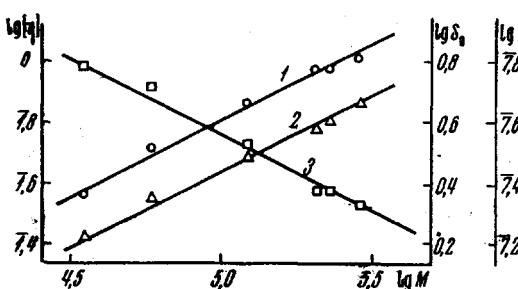


Рис. 2. Графики зависимости  $\lg [\eta] - \lg M$  (1),  $\lg S_0 - \lg M$  (2) и  $\lg D_0 - \lg M$  (3) сополимера СКН-18 в  $\theta$ -растворителе

вым. Стметим, что термодинамические свойства бутадиен-нитрильных каучуков в этой смеси, как показывает анализ данных для всех исследованных типов этих сополимеров, слабо зависит от их состава, поэтому возможные отклонения от гауссовой статистики молекулярных клубков в смеси МЭК + изопропанол (6 : 4) должны быть минимальны.

**Гидродинамические свойства фракций сополимера СКН-26 в различных смешанных  $\theta$ -растворителях.** Для каучука СКН-26 обычным образом был подобран  $\theta$ -растворитель на основе МЭК и циклогексана.  $\theta$ -смесь характеризуется отношением компонентов 36 : 64 ( $\theta = 21^\circ$ ). Графики зависимостей  $\lg D_0 - \lg M$  и  $\lg S_0 - \lg M$  для нее, построенные по данным табл. 2, представлены на рис. 3.

Таблица 1

Параметры фракций сополимера СКН-18 в  $\theta$ -смеси МЭК + изопропанол = 59 : 41 ( $\theta = 20^\circ$ )

Фракция, №	$M \cdot 10^{-6}$	$M_w/M_n$	$S_0$	$D_0 \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$[\eta]$ , 100 см <sup>3</sup> /г	$\Phi_P^{1/3-1} \cdot 10^{-6}$
II	291	—	4,40	2,04	1,01	1,93
III	228	—	4,00	2,37	0,95	1,95
V	210	1,22	3,70	2,37	0,92	2,11
VII	123	—	3,06	3,35	0,73	2,20
IX	58	—	2,27	5,25	0,52	—
XI	35	1,34	1,70	6,09	0,37	2,12

Как видно из рис. 3, в широком интервале молекулярных весов выполняются основные закономерности теории растворов полимеров, т. е. показатель степени  $a$  в уравнениях  $D_0 = K_p M^{a-1}$  и  $S_0 = K_s M^a$  равен 0,50. Соответствующие уравнения имеют вид:  $D_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} M^{-0,50}$  и  $S_0 = 1,07 \cdot 10^{-2} M^{0,50}$ . Лишь в области  $M > 10^6$  наблюдается отклонение графиков на рис. 3 от прямой линии. Аналогично и на графике  $\lg [\eta] - \lg M$  наблюдается отклонение от линейной зависимости, но в противоположную сторону и проявляется сильнее (рис. 4), чем в случае диффузии и седиментации. Такая картина гидродинамического поведения свидетельствует о наличии

небольшой разветвленности молекулярных цепей высокомолекулярных фракций полимера (см. ниже).

Характеристическая вязкость была измерена также в двух других смешанных  $\theta$ -растворителях: в смесях бензол + гептан (81,5 : 18,5) ( $\theta = 19^\circ$ ) и ацетон + изопропанол (61,5 : 38,5) ( $\theta = 21^\circ$ ) (табл. 2).

Первая смесь отличается от системы МЭК + циклогексан тем, что в ней бензол (в отличие от МЭК) является растворителем не только для сополимера, но и для полибутадиена (различием в термодинамических свойствах пар СКН + гептан и СКН + циклогексан можно пренебречь). Это, однако,

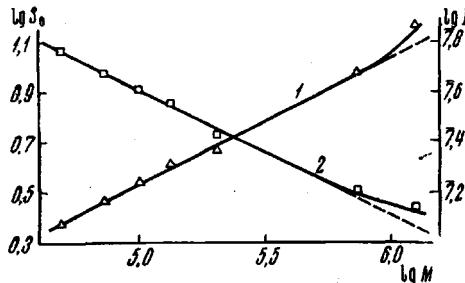


Рис. 3

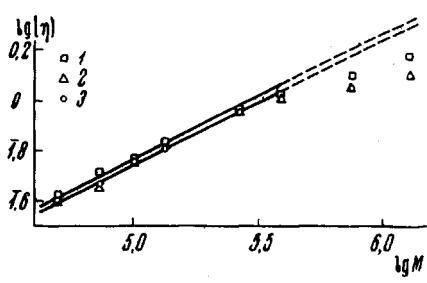


Рис. 4

Рис. 3. Графики зависимости  $\lg S_0$  (1) и  $\lg D_0$  (2) от  $\lg M$  для системы СКН-26, МЭК + циклогексан (36 : 64)

Рис. 4. Зависимость  $\lg [\eta] - \lg M$  для каучука СКН-26 в различных  $\theta$ -растворителях: 1 — ацетон + изопропанол 61,5 : 38,5; 2 — бензол + гептан 81,5 : 18,5; 3 — МЭК + циклогексан 36 : 64

не меняет структуры клубка, что следует из совпадения значений  $[\eta]$  фракций в этих двух смесях во всем интервале значений молекулярного веса (см. рис. 4).

Вторая смесь ацетон + изопропанол, по существу, отличается от смеси МЭК + циклогексан использованием в качестве осадителя изопропанола

Таблица 2

Характеристика фракций каучука СКН-26 и их растворов

Фракция, №	Акрилонитрил, %	$M \cdot 10^{-3}$	МЭК + циклогексан 36 : 64			Ацетон + изопропанол 61,5 : 38,5 [η], 100 см³/г	Бензол + n-гептан 81,5 : 18,5, [η], 100 см³/г
			$D_0 \cdot 10^7$ , см²/сек	$S_0$ (св)	$[\eta]$ , 100 см³/г		
I	27	1270	1,37	14,75	1,24	1,48	1,24
II	26	744	1,59	9,44	1,10	1,24	1,10
III	--	385*	—	—	0,96	1,05	0,96
IV	--	262*	—	—	0,88	0,93	0,89
V	30	205	2,65	4,61	—	—	—
VI	--	134	3,61	4,09	0,73	0,68	0,66
VIII	--	100	4,12	3,50	0,57	0,58	0,56
X	27	72	4,77	2,92	0,44	0,52	0,46
XI	--	48	5,80	2,37	0,39	0,47	0,41

\* Значения определены по зависимости  $S_0 = \phi(M)$  в смеси ацетон + изопропанол = 61,5 : 38,5.

вместо циклогексана (замена МЭК ацетоном принципиального значения не имеет). Такое варьирование осадителя тоже не вызывает каких-либо существенных изменений гидродинамического поведения растворов каучука СКН-26: кривая зависимости  $\lg [\eta] - \lg M$  в этом случае, как и для каучука СКН-40 [1], лежит лишь несколько выше (см. рис. 4).

Линейные участки графиков  $\lg [\eta] - \lg M$  для трех обсуждаемых смешанных  $\theta$ -растворителей можно описать уравнениями:  $[\eta] = 1,86 \cdot 10^{-3} M^{0,50}$  в смеси ацетон + изопропанол 61,5 : 38,5;  $[\eta] = 1,78 \cdot 10^{-3} M^{0,50}$  в смесях МЭК + циклогексан 36 : 64 и бензол + гептан 81,5 : 18,5.

Следует отметить, что показатель степени в этих уравнениях равен 0,50 не только для смеси ацетон + изопропанол, но и для двух других смесей: МЭК + циклогексан и бензол + гептан, в которых термодинамические свойства каучука сильно меняются с изменением состава цепи. Этот результат не противоречит ранее установленному в нашей лаборатории факту, что избирательные взаимодействия в ряде растворов, где второй вириальный коэффициент  $A_2 = 0$ , таких статистических сополимеров, как полидиметилсилоксан и бутадиен-стирольный каучук, приводят к заметному изме-

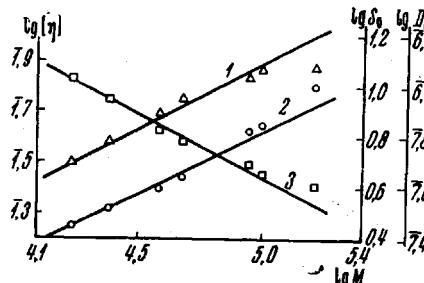


Рис. 5

Рис. 5. Графики зависимости  $\lg [\eta]$  (1),  $\lg S_0$  (2) и  $\lg D_0$  (3) от  $\lg M$  для раствора сополимера СКН-54 в смеси МЭК + циклогексан 74 : 26

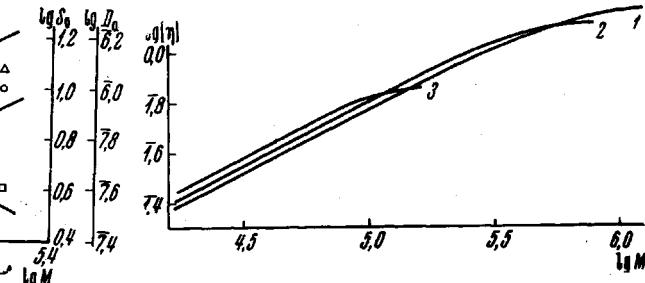


Рис. 6

Рис. 6. Графики зависимости  $\lg [\eta] - \lg M$  сополимеров в  $\theta$ -растворителях:

1 — СКН-26, ацетон + изопропанол 61,5 : 38,5; 2 — СКН-40, МЭК + изопропанол 60 : 40;  
3 — СКН-54, ДМФА + изопропанол 48 : 52 при 38°

нению обычной гауссовой структуры клубка и соответственно к значению показателя, меньшему, чем 0,50 [8]. То, что этого не наблюдается в случае сополимеров СКН-26, СКН-40 и СКН-54, связано с невозможностью образования в их цепях достаточно длинных микроблоков из однотипных звеньев.

**Особенности гидродинамического и термодинамического поведения растворов сополимера СКН-54.** Молекулярные веса фракций этого каучука были определены на основании данных по седиментации и диффузии в

Таблица 3

Характеристика фракций сополимера СКН-54

Фракция, №	$M \cdot 10^{-4}$	$M_w / M_n$	МЭК + циклогексан 74 : 26				$D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$S_0$	$[\eta], 100 \text{ см}^3/\text{г}$	$\Phi^{1/2} \cdot P^{-1} \cdot 10^{-4}$	$[\eta], 100 \text{ см}^3/\text{г}$
			$D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$S_0$	$[\eta], 100 \text{ см}^3/\text{г}$	$\Phi^{1/2} \cdot P^{-1} \cdot 10^{-4}$					
III	162	—	4,07	10,0	0,73	2,16					0,73
IV	104	1,32	4,47	7,04	0,73	1,96					0,63
V	89	—	4,92	6,67	0,66	2,08					0,58
VII	48	—	5,95	4,35	0,56	1,93					—
VIII	39	—	6,59	3,92	0,49	1,94					0,45
IX	24	—	8,84	3,28	0,38	2,02					0,33
X	17	1,13	10,51	2,78	0,32	2,08					0,29

смеси МЭК + циклогексан 74 : 26 при 21°. В этом же растворителе были измерены значения  $[\eta]$  фракций (табл. 3). Графики зависимости  $\lg D_0 - \lg M$ ,  $\lg S_0 - \lg M$  и  $\lg [\eta] - \lg M$  для этой системы (если не учитывать точки, относящиеся к наиболее высокомолекулярной, очевидно, разветвленной фракции) выражаются прямыми линиями с тангенсами угла наклона, по абсолютной величине близкими к 0,5 (рис. 5).

Соответствующие уравнения имеют вид:

$$D_0 = 1,38 \cdot 10^{-4} M^{-0,51}$$

$$S_0 = 1,99 \cdot 10^{-2} M^{0,49}$$

$$[\eta] = 1,94 \cdot 10^{-3} M^{0,52}$$

Так как показатель степени в этих уравнениях близок по абсолютной величине к 0,5, то можно было предполагать, что при сравнительно небольшом изменении температуры растворов сополимера СКН-54 в смеси МЭК + циклогексан = 74 : 26 будет происходить выпадение полимера в осадок. Однако расслоение раствора фракций не происходило ни при понижении температуры до  $-30^\circ$ , ни при повышении до  $75^\circ$ , хотя небольшое увеличение количества циклогексана в смеси приводило к разделению фаз при комнатной температуре. Можно поэтому считать, что раствор каучука СКН-54 в смеси МЭК + циклогексан = 74 : 26 близок к термодинамически идеальному, т. е. для него должны быть близки к нулю не только избыточная по сравнению с идеальной свободная энергия смешения  $\Delta F_{изб}$ , но также и энталпия  $\Delta H$  и избыточная энтропия смешения  $\Delta S_{изб}$ . Укажем, что в случае обычно исследуемых  $\theta$ -систем  $\Delta F_{изб} = 0$ , но  $\Delta H \neq 0$  и  $\Delta S_{изб} \neq 0$ , причем  $\Delta H = T\Delta S_{изб}$ .

Можно показать, что возможность получения системы полимер — растворитель, близкой к термодинамически идеальной, обусловлена в данном случае как значительной полярностью молекул сополимера СКН-54, так и использованием смешанного растворителя. Результаты более детального исследования этого вопроса будут опубликованы в другом месте.

Для сополимера СКН-54 был подобран также  $\theta$ -растворитель: диметилформамид (ДМФА) + изопропанол 48 : 52 при  $38^\circ$ . Уравнение зависимости характеристической вязкости от молекулярного веса для этой системы полимер — растворитель имеет вид:  $[\eta] = 2 \cdot 11 \cdot 10^{-3} M^{0.5}$ .

Выше было отмечено, что высокомолекулярные фракции каучуков СКН-26 и СКН-54 являются заметно разветвленными. На рис. 6 приведены графики зависимости  $\lg [\eta] - \lg M$  как для указанных каучуков, так и для исследованного нами ранее сополимера СКН-40 в  $\theta$ -растворителе. Как следует из рис. 6, разветвленность макромолекул одинакового молекулярного веса возрастает с увеличением содержания звеньев акрилонитрила в цепях сополимера. Этот вывод подтверждается также специальной оценкой числа узлов на молекуле и плотности разветвленности макромолекул бутадиен-нитрильных каучуков, выполненным нами с использованием данных работы Курата и Фукатсу [9]. Эти результаты опровергают распространенное предположение о том, что степень разветвленности в бутадиен-нитрильных каучуках возрастает с увеличением содержания звеньев бутадиена и, следовательно, двойных связей в цепи. Хотя образование ветвлений за счет реакций по двойным связям, возможно, и имеет место в данном случае, но главную роль в этом процессе, очевидно, играют реакции с участием звеньев акрилонитрила. Известно, например, что нитрильная группа ослабляет связь  $\alpha$ -водородного атома с атомом углерода, делая его весьма подвижным и способным к реакции, приводящей к появлению разветвленных цепей [10]. Хорошо известным фактом является протекание подобного типа реакций при пиролизе полиакрилонитрила [10]. Установлено также, что при термической вулканизации бутадиен-нитрильных каучуков, по той же причине наиболее заструтуризованными оказываются образцы, содержащие большие количества звеньев акрилонитрила [11].

В заключение отметим, что для всех 3 типов сополимера в соответствующих растворителях были рассчитаны значения инварианта Флори — Мандельберна  $\Phi^4 P^{-1}$ . Они хорошо согласуются с обычно наблюдаемым средним значением этой величины, равным  $2,1 - 2,2 \cdot 10^6$  для  $\theta$ -систем полимер — растворитель.

## Выводы

- Получены уравнения зависимости коэффициента диффузии, константы седиментации и характеристической вязкости от молекулярного веса фракций для статистических сополимеров бутадиена и акрилонитрила различного состава в смешанных  $\theta$ -растворителях.

2. Установлено, что структура макромолекулярного клубка бутадиен-нитрильных сополимеров, состав которых сравнительно близок к эквимолярному, сохраняется гауссовой даже в таких смешанных  $\theta$ -растворителях, где резко выражена избирательность взаимодействий различных их компонентов с различными звеньями полимерной цепи (например, в смесях метилэтилкетон — циклогексан и бензол — гептан).

3. Обнаружен необычный характер изменения характеристической вязкости фракций сополимеров, в которых преобладает бутадиен, с изменением количества осадителя (циклогексана) в смешанном растворителе МЭК + циклогексан. Наблюдаемая аномалия обусловлена спецификой избирательных взаимодействий звеньев макромолекул сополимеров с компонентами смеси.

4. Показано, что раствор сополимера СКН-54, содержащего значительное число полярных групп в цепи, в смешанном растворителе МЭК + циклогексан (74 : 26) является близким к термодинамически идеальному, т. е. для него близки к нулю значения энталпии и избыточной по сравнению с идеальной энтропии смешения.

5. Установлено, что наиболее высокомолекулярные из исследованных фракций каучуков СКН-26, СКН-40 и СКН-54 содержат разветвленные цепи. Степень разветвленности возрастает с увеличением содержания акрилонитрила, что свидетельствует о том, что за разветвленность ответственны главным образом реакции с участием звеньев акрилонитрила, а не бутадиена.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
12 II 1968

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 8, 1956, 1966.
2. H. Geggens, Fortschr Hochpolymeren. Forsch., 1, 324, 1959.
3. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
4. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Докл. АН СССР, 175, 396, 1967.
6. Х. Бенуа, Сб. Химия и технология полимеров, 1967, № 5, 83.
7. Т. А. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
8. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А9, 2709, 1967.
9. М. Кигата, M. Fukatsu, J. Chem. phys., 41, 2934, 1964.
10. Н. Грасси, Дж. Н. Хэй, Сб. Химия и технология полимеров, 1961, № 3, 154.
11. Н. Д. Захаров, Высокомолек. соед., 5, 1190, 1963.

#### EFFECT OF COMPOSITION OF BUTADIENE-ACRYLONITRILE COPOLYMERS ON HYDRODYNAMIC AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF THEIR DILUTED SOLUTIONS

I. Ya. Poddubnyi, A. V. Podalinskii

Summary

Dependences of intrinsic viscosity, diffusion coefficient and sedimentation constant on molecular weight of statistical copolymers of butadiene with acrylonitrile containing 18, 28 and 54 weight % of acrylonitrile have been studied in mixed  $\theta$ -solvents. Unusual dependence of  $[\eta]$  of the copolymer fractions with predominance of butadiene on amount of precipitant (cyclohexane) in mixed solvent (methylethylketone + cyclohexane) has been discovered. The anomaly is due to selective interactions of the copolymer units with solvent components. However the effect does not perturb Gaussian shape of the coil in  $\theta$ -solvents if the copolymer composition is comparatively close to equimolar because the macromolecules do not contain long enough microblocks of the same units owing to tendency to alternation at copolymerization of these monomers. Solution of the copolymer with 54% of acrylonitrile in solvent methylethylketone + cyclohexane 74: 26 is close to thermodynamically ideal thus the enthalpy is close to zero and entropy of mixing to the ideal one. Increase of acrylonitrile content in the copolymer is accompanied by higher branching of the chains.