

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIV

1969

№ 4

УДК 678.(744+746)-13:678.01:53

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

B. E. Эскин, И. А. Барановская

Выяснению структуры молекул привитых сополимеров с помощью исследования свойств их растворов посвящен ряд работ. Установлено, в частности, что при содержании прививаемого компонента в количестве 80—90 % макромолекулы привитых сополимеров имеют в растворе относительно малую характеристическую вязкость, средние размеры, существенно превосходящие размеры гомополимера, эквивалентного их скелету, и большую величину оптической анизотропии [1—6]. Отмечено, что поскольку свойства таких макромолекул зависят одновременно от нескольких параметров (длины основной и боковой цепей, количество прививаемых ветвей), детальный анализ их структуры требует изучения, при котором один или два параметра были бы фиксированы. В работе Цветкова с сотр. [7] проанализированы гидродинамические и оптические свойства в ряду фракций привитого сополимера стирол (B)-метилметакрилат (A) гребнеобразной структуры (ветви B значительно короче основной цепи A), содержащих равную долю (~ 90 %) привитого компонента B. Важным результатом этой работы явилось установление того факта, что при большой жесткости основной цепи этих привитых сополимеров (содержащей $S_A \sim 65$ звеньев в статистическом сегменте вместо $S_A^0 = 8$ в гомополимере), характеристическая вязкость их растворов удовлетворяет правилу $[\eta] \sim M^{1/2}$, характеризующему поведение непротекаемых растворителем гауссовых клубков [8]. Это позволяет использовать для вычисления среднестатистических размеров $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и величины A сегмента макромолекул привитых сополимеров такого типа известное уравнение Флори — Фокса

$$[\eta] = \Phi 6^{3/2} \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M_w}. \quad (1)$$

С учетом отношений $6\bar{R}^2 = AL$, $M_A = (1-x)M_w$ и $M_w/L = M_0/\lambda(1-x)$ (L — длина основной цепи, x — доля привитого компонента B в образце, M_w , M_A и M_0 — молекулярные веса привитого сополимера, основной цепи и ее мономерного звена, соответственно $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ — длина мономерного звена) из (1) можно вычислить

$$S_A = \frac{A}{\lambda} = \frac{1}{\lambda^2} \left[\frac{[\eta] M_0}{\Phi (1-x) P_A^{1/2}} \right]^{2/3} \quad (2)$$

что совпадает с выражением для числа S_A звеньев в сегменте основной цепи, полученным в [7] на основе персистентной модели ($P_A = \frac{M_A}{M_0} -$ степень полимеризации основной цепи).

В данной статье приведены и обсуждены результаты измерений светорассеяния (M_w , $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ — радиусы инерции цепи) и вязкости растворов ряда привитых сополимеров стирола с метилметакрилатом (частично упоминавшиеся в предыдущих публикациях [1, 3—6]), которые могут дать дополнительные сведения о структуре соответствующих макромолекул.

Светорассеяние растворов измеряли на фотоэлектрическом нефелометре «Софика» по обычной методике двойной экстраполяции ([8, 9]), вязкость — с помощью капиллярного вискозиметра типа Оствальда с временем истечения растворителя 95 сек. (бутилацетат). Температура измерений 20° .

Результаты измерений сведены в табл. 1. Последние 9 образцов (фракций) из числа представленных в табл. 1 синтезированы в нашем институте по методу, описанному в [10]. Первые два (F1340, F1317) — синтезированы в Страсбургском центре макромолекулярных исследований по методу, описанному в [11]*.

Величина S_A , характеризующая жесткость основной цепи молекул привитого сополимера и вычисляемая из $[\eta]$ (в бромоформе) и M_A по формуле (2), приведена в 11 столбце табл. 1. При вычислении $S_A([\eta]\bar{R}^2)$ использовано значение коэффициента Флори $\Phi = 2,68 \cdot 10^{22}$ [12]. Величина S_A включает от 15 до 80 звеньев цепи, что в 2—10 раз превосходит S_A^0 для гомополимера.

Вычисленные из $[\eta]$ по формуле [1] средние размеры клубков (10 столбец табл. 1) полезно сопоставить с измеренными непосредственно по угловой зависимости интенсивности светорассеяния. При определении размеров макромолекул привитых сополимеров методом светорассеяния следует иметь в виду два возможных влияния разветвленности структуры на ход кривой рассеяния $(cH/I_\theta)_{c=0} = f(\sin^2\theta/2)$ и композиционной неоднородности сополимера на измеряемое в данном растворителе значение \bar{R}^2 [8, 9]. Как показано в работе [13], для гребнеобразных молекул ($P_B \ll P_A$) первое обстоятельство не имеет су-

Таблица 1

Определение свойства	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_A \cdot 10^{-3}$	$M_B \cdot 10^{-3}$	x	$[\eta] \text{ см}^3/\text{г}$	бромо- форма	$[\eta]/\Phi/[\eta]_{PA}$	$(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ бесцветное цветное	S_A (2)	$\frac{m}{P_A}$	$\frac{P_B m}{P_A}$	$\frac{a}{P_A}$	$(a_1 - a_2) \cdot 10^{28} \text{ см}^3$	
F1340	5,0	1500	71	0,84	105	200	1,90	830	635	39	0,008	5,2	—	360
F1317	2,7	1300	12,5	0,85	135	—	1,94	—	—	51	0,048	5,7	—	470
46/1	1,0	580	2	0,13	—	138	—	—	—	13,5	0,008	0,15	0,002	30
45/1	0,5	70	2	0,90	—	45	—	—	—	55	0,476	9,0	0,25	870
46/2	4,0	580	2	0,87	—	24	—	1,49	—	15	0,345	6,7	2,8	770
5	1,9	250	11	0,90	55	82	—	310	340	54	0,085	2,7	2,7	710
8 ^{1/2}	0,4	70	2	0,97	—	25	—	—	—	83	—	1,8	1,8	1120
1/1	11,0	300	25	0,73	—	40	—	—	1400	35	0,011	2,7	3,7	1180
1/2	31,6	600	25	0,75	240	—	1,39	—	1500	21	0,012	3,0	14,0	3540
1/3	18,0	340	25	0,81	—	167	—	—	1200	915	0,018	4,3	17,6	7030
47/3	7,3	580	25	0,91	87	97	1,11	—	870	565	0,042	10,1	13,8	6980

* Авторы благодарят П. Ремппа (Страсбург) и Г. А. Андрееву (ИВС) за предоставление образцов привитых сополимеров.

щественного значения. Степень влияния композиционной неоднородности зависит от распределения прививаемых ветвей в молекуле привитого сополимера. Согласно (14), кажущаяся величина $(\bar{R}^2)_{\text{каж}}$, получаемая в растворителе, где инкременты dn/dc показателя преломления привитого сополимера и прививаемого гомополимера v и v_B соответственно, будет равна:

$$\bar{R}_{\text{каж}}^2 = \frac{xv_B}{v} \bar{R}_B^2 + \left(1 - \frac{xv_B}{v}\right) \bar{R}_A^2 + \frac{xv_B}{v} \left(1 - \frac{xv_B}{v}\right) l^2 \quad (3)$$

где \bar{R}_A^2 и \bar{R}_B^2 — средние квадраты радиусов инерции, а l^2 — средний квадрат расстояния между центрами инерции для звеньев того и другого компонента в макромолекулах. Если прививка коротких ветвей В на основную цепь А происходит статистически равномерно, то, очевидно, $l^2 = 0$ и

Таблица 2

Данные для трех образцов привитых сополимеров, исследованных в широком наборе растворителей

Растворитель	n	Образец 1340				Фракция 5/5		Фракция 1/2			
		v	$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}^2)_z^{1/2}, \text{ \AA}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$	v	$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-6}$	v	$M_{\text{каж}} \cdot 10^{-6}$	$(\bar{R}^2)_z^{1/2}, \text{ \AA}$	$[\eta], \text{ см}^3/\text{г}$
Бутилацетат	1,3960	0,182	5,5	570	105	0,177	2,1	—	—	—	—
Метилэтилкетон	1,3785	—	—	—	—	—	—	0,181	34	1500	220
Толуол	1,4990	0,095	6,2	830	200	—	—	0,081	31	1530	246
Бензол	1,5017	—	—	—	—	0,085	2,2	—	—	—	—
Хлорбензол	1,5280	0,061	6,2	830	—	0,070	1,6	0,055	32	1490	—
Тетралин	1,5395	0,048	8,0	600	100	—	—	0,038	44	1520	—
Ацетофенон	1,5348	0,040	8,5	870	—	0,958	1,9	0,041	38	1530	—
Ортоихлорбен- зол	1,5570	0,037	8,5	1040	240	—	—	—	—	—	—
Бромоформ	1,5980	—	—	—	200	—	—	—	—	—	240

$\bar{R}_A^2 = \bar{R}_B^2$ не зависит от v_B (или v). Таким образом, измерение $(\bar{R}^2)^{1/2}$ в разных растворителях должно, в принципе, экспериментально решить вопрос о равномерности прививки. Такое применение формулы (3) затруднено, как мы уже указывали в [9], тем, что она предполагает термодинамическую эквивалентность используемых растворителей. Между тем, степень влияния качества растворителя на размеры клубков привитого сополимера сама подлежит экспериментальной проверке. В качестве таковой можно использовать сопоставление величины $[\eta]$, весьма чувствительной к размерам клубков, поскольку $[\eta] \sim (\bar{R}^2)^{1/2}$. Результаты измерений $M_{\text{каж}}$, $(\bar{R}^2)^{1/2}$ и $[\eta]$ для образца F 1340 и фракций 5/5 и 1/2 представлены в табл. 2. Рассмотрение данных табл. 2 приводит к заключению о несомненном влиянии качества растворителя на средние размеры клубков $(\bar{R}^2)^{1/2}$ образца F 1340, для которого это влияние отражается соответствующим образом на величине $[\eta]$ (мы не располагали достаточным для измерений вязкости количеством фракции 5/5). Этот результат согласуется с данными работы [15]. Совершенно иное поведение обнаруживает фракция 1/2, для которой как $(\bar{R}^2)^{1/2}$, так и $[\eta]$ практически не изменяются при переходе от плохих растворителей к хорошим (по данным [15] метилэтилкетон столь же плохой растворитель для привитых сополимеров стирола с метилметакрилатом, как и ацетаты, если судить по величине $[\eta]$). Оставляя для последующего обсуждения указанные свойства фракции 1/2, заметим, что термодинамическая эквивалентность для нее всех использованных растворителей позволяет интерпретировать измерения $(\bar{R}^2)^{1/2}$ в соответствии с уравнением (3). Независимость $(\bar{R}^2)^{1/2}$ от v означает, что в данном случае, действительно, $l^2 = 0$ и $\bar{R}_A^2 = \bar{R}_B^2$, т. е. при-

шивка происходит статистически равномерно. Это является, по-видимому, общим свойством исследованных нами привитых сополимеров, ибо и для других образцов в термодинамически эквивалентных (по величине $[\eta]$), но сильно различающихся по величине v , растворителях измеренные значения $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ совпадают (ср. образцы F1340 в бутилацетате и тетралине).

Следует заметить, что соответствие между изменением величин $[\eta]$ и $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$, вытекающее из уравнения (1), для привитых сополимеров имеет место лишь в известных пределах. Так, для образца F 1340 при переходе от бутилацетата или тетралина к толуолу (см. табл. 2) $[\eta] \approx \approx (\bar{R}_z^2)^{1/2}$, но при переходе к ортодиоксихлорбензолу такое соответствие уже нарушается. В рамках уравнения (1) такому поведению отвечает уменьшение коэффициента Φ при дальнейшем росте скелетной жесткости цепи S_A .

Таким образом, с величиной $(\bar{R}^2)^{1/2}$, вычисленной для привитых сополимеров, по соотношению (1) из $[\eta]$, можно сопоставить размеры клубков, измеренные в том же растворителе (бромоформ, толуол) методом светорассеяния. Сопоставление цифр в столбце 9 и 10 табл. 1 обнаруживает, что средние размеры клубков, измеренные светорассеянием, в отдельных случаях до 50% превышают вычисленные из характеристической вязкости. Заметим, что полученные методом светорассеяния значения $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$, как правило, хорошо согласуются с вычисленными из коэффициентов поступательной (R_D) и вращательной (R_ϕ) диффузии макромолекул привитых сополимеров в растворе [4–6]. Величины $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ и R_ϕ весьма близки, но, в ряде случаев, превышают R_D на 30–50%, что связано с полидисперсностью образцов по массам макромолекул. Существенную роль полидисперсности при изучении привитых сополимеров демонстрирует как седиментационный анализ [6], так и анализ композиционной неоднородности [4]. Последняя проявляется, как известно [8, 9, 16, 17], в кажущейся зависимости молекулярного веса $M_{\text{кажд}}$ образца от показателя преломления (n_0) растворителя. Из данных табл. 2 видно, что такой зависимости нет для фракции $5/5$, но она заметна для фракции $1/2$ и образца F1340. Композиционную неоднородность сополимеров принято

характеризовать двумя параметрами: $P = \sum_i \gamma_i M_i \Delta x_i$ и $Q = \sum_i \gamma_i M_i \Delta x_i^2$,

первый из которых характеризует неравномерность содержания компонент в высоко- и низкомолекулярной части образца, второй — суммарную неоднородность образца по составу ($\Delta x_i = x_i - x$ — отклонение состава i -й молекулы от среднего по всему образцу, γ_i — весовая доля молекул с составом x_i). Эти параметры принято относить к величинам $P_{\text{макс}}$ и $Q_{\text{макс}}$ для смеси гомополимеров с тем же средним составом x . Расчет дает для фракции $1/2$: $P = 0$, $Q / Q_{\text{макс}} = 0,22$, для образца F1340: $P / P_{\text{макс}} = 0,5$; $Q / Q_{\text{макс}} = 0,21$ [18]. Таким образом, в том и другом случаях имеет место значительная композиционная неоднородность ($Q / Q_{\text{макс}}$), а в образце F1340 — заметное преобладание полистирола в высокомолекулярной части. Знание параметров P и Q позволяет вычислить средневесовые и среднечисленные молекулярные веса компонент А и В в привитом сополимере. Соответствующий расчет [4] дает для фракции $1/2$: $M_w = 31,6 \cdot 10^6$; $M_w^B = 25,5 \cdot 10^6$; $M_w^A = 13,9 \cdot 10^6$; $M_n^B = 18 \cdot 10^6$; $M_n^A = 6 \cdot 10^6$; для образца F1340: $M_w = 5 \cdot 10^6$; $M_w^B = 5,3 \cdot 10^6$; $M_w^A = 1,5 \cdot 10^6$; $M_n^B = 1 \cdot 10^6$; $M_n^A = 0,2 \cdot 10^6$. Рассмотрение этих цифр позволяет сделать вывод о том, что в процессе прививки полистирола на длинные цепи полиметилметакрилата происходит как деструкция, так, вероятно, и частичная спивка последних. Деструкция подтверждается также характером седиментационных диаграмм для образца I [16].

Анализ композиционной неоднородности показывает таким образом, что отношение размеров клубков большее единицы, полученных изме-

ниями светорассеяния и вязкости, связано для ряда образцов прежде всего с большой полидисперсностью по массе основного (скелетного) компонента А.

Следует указать, что величины $(\bar{R}^2)^{1/2}$, вычисленные из $[\eta]$ по уравнению (1), в принципе могут быть занижены таким явлением, как зависимость $[\eta]$ от градиента скорости течения раствора, хорошо известным для гомополимеров достаточно большого молекулярного веса [8]. Специальная проверка для фракции $1/2$ показала, что величины $[\eta]$, измеренные в толуоле и метилэтилкетоне при нескольких значениях градиента скорости в интервале $35-150 \text{ сек}^{-1}$, практически совпадают с $[\eta]$, полученными при стандартной вискозиметрии с градиентом скорости течения растворов $\approx 600 \text{ сек}^{-1}$.

Возвращаясь к обсуждению данных, сведенных в табл. 1, следует отметить, что нечувствительность размеров клубков $(\bar{R}^2)_z^{1/2}$ и вязкости $[\eta]$ фракции $1/2$ к качеству растворителя отнюдь не связана с меньшей гибкостью основной цепи этого привитого сополимера: S_A для него 21, тогда как для фракции 5, образцов F1340 и F1317 $S_A \approx 40-50$. Следовательно, имеется существенное различие в поведении образцов Г и остальных образцов (фракций) в отношении реакции клубков на термодинамическое окружение. Это различие удобно характеризовать отношением $[\eta]_{\text{БФ}} / [\eta]_{\text{БА}}$ характеристических вязкостей в хорошем (бромоформ, толуол) и плохом (бутилацетат, метилэтилкетон) растворителях. Для образцов Г это отношение ≈ 2 , что следует признать достаточно большим для цепей со столь малой скелетной гибкостью ($S_A \approx 40-50$). Для других образцов значение $[\eta]_{\text{БФ}} / [\eta]_{\text{БА}}$ меньше и убывает по мере возрастания другого молекулярного параметра, имеющего непосредственное отношение к внутримолекулярной структуре — оптической анизотропии сегмента ($a_1 - a_2$) (15-й столбец табл. 1). Для образцов с наибольшей анизотропией — $1/2$ и $47/3$ — отношение $[\eta]_{\text{БФ}} / [\eta]_{\text{БА}}$ мало отличается от 1. Клубки этих привитых сополимеров ведут себя в растворе как истинно жесткие (ненабухающие) частицы, не реагирующие на резкое изменение термодинамического окружения. Причина такого необычного поведения состоит, по-видимому, в отсутствие соответствующих степеней свободы, обусловленном внутримолекулярными «сшивками». В настоящее время можно высказать лишь некоторые предположения о возможной природе таких сшивок. Ими могут служить или истинно химические сшивки свободными концами привитых полистирольных цепей, или «механическое запутывание» концов последних. Достаточно, вероятно, незначительного количества (5–10) таких сшивок на молекулу, чтобы сделать ее практически вполне жесткой. Представление о подобной «структурированной» внутренними сшивками молекуле привитого сополимера не трудно совместить с огромным значением ее оптической анизотропии ($a_1 - a_2$), поскольку в этом случае величину ($a_1 - a_2$) определяет не столько степень жесткости основной (скелетной) цепи, т. е. S_A , сколько предполагаемая упорядоченность конформации привитых ветвей В [7], развитию которой сшивка может способствовать.

Выше было отмечено, что вычисленное по формуле (2) число звеньев S_A в сегменте основной цепи макромолекулы плохо согласуется с другими критериями степени их жесткости ($[\eta]_{\text{БФ}} / [\eta]_{\text{БА}}$ или $(a_1 - a_2)$). В качестве иных параметров, характеризующих жесткость молекул привитого сополимера, можно попытаться использовать «плотность прививки» m/P_A

$(m = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{P_A}{P_B}$ среднее число привитых ветвей на молекулу) или отношение $P_B m / P_A$ — числа звеньев в ветвях (P_B) к среднему числу звеньев основной цепи в промежутке между двумя ветвями P_A / m . Параметры прививки m / P_A и $P_B m / P_A$ представлены в 12 и 13 столбцах табл. 1.

Можно отметить, что симбатность между этими двумя параметрами и

жесткостью также отсутствует. С другой стороны, если истинная жесткость молекул привитых сополимеров обусловлена их внутренним «структурированием», то степень выраженности последнего должна быть пропорциональна вероятности образования внутримолекулярных спивок. Нетрудно вычислить параметр, характеризующий указанную вероятность. Вероятность встречи и спивания двух ветвей пропорциональна m^2 объему каждого из привитых клубков B , т. е. $(P_B^{1/2})^2$ и обратно пропорциональна объему v всей макромолекулы. Последний, согласно (I), пропорционален $[\eta] \cdot M$. Поэтому искомый параметр K равен

$$K = \frac{m^2 (P_B^{1/2})^2 (1-x)}{[\eta] P_A} = \frac{x^2}{(1-x)} \frac{P_A P_B}{[\eta]}, \quad (4)$$

если учесть, что $M = M_A / (1-x)$.

Параметр структурирования клубка, вычисленный, согласно (4), представлен в 14 столбце табл. 1. Можно убедиться в симметричном изменении этого параметра с другими величинами, характеризующими жесткость молекулярной структуры ($[\eta]_{\text{БФ}} / [\eta]_{\text{БА}}$, $(a_1 - a_2)$).

Наиболее трудным является вопрос о том, почему структурирование (проявляющееся при достаточной величине параметра $K \approx 10$), в отличие от других образцов, не присущее образцам F1340 и F1317. Образцы F получены прививкой синтезированного на фенилизопропилкалии в среде тетрагидрофурана «живого» полистирола на «анионный» полиметилметакрилат [11]. Для остальных образцов живой полистирол получали с помощью бутиллития в среде толуола и прививали на полиметилметакрилат, полученный полимеризацией по свободно-радикальному механизму [10]. Поскольку в литературе имеются данные о том, что радикальные полимеры, в отличие от анионных, всегда несколько разветвлены [19], можно думать, что наличие даже немногих разветвлений основной цепи привитого сополимера значительно облегчает образование спивок и внутреннее структурирование его макромолекул.

В ряде работ нами было отмечено, что для привитых сополимеров очень большого молекулярного веса ($M > 1 \cdot 10^6$) наклон концентрационных кривых светорассеяния $cH / I_0 = f(c)$ в области малых концентраций ($c < 0,05\%$) даже в хороших растворителях равен нулю, что соответствует близости к нулю второго вириального коэффициента растворов A_2 [5, 6, 20]. В некоторых работах были сделаны попытки связать коэффициент набухания α молекул с термодинамическими параметрами χ_{ij} взаимодействия двух компонент сополимера друг с другом и с растворителем [21]. Указанное свойство растворов высокомолекулярных привитых сополимеров ($A_2 \approx 0$) можно понять, если принять во внимание установленную в [7] непротекаемость их клубков растворителем. Действительно, в теории полимерных растворов Флори [22]:

$$A_2 = \frac{N_A}{2} \frac{v_0}{M^2} F(z), \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро, v_0 — исключенный объем макромолекулы, $F(z)$ — функция термодинамических параметров взаимодействия полимер — растворитель, величина которой убывает не более чем в 2—3 раза при усилении указанного взаимодействия. Для непротекаемых растворителем клубков исключенный объем v_0 имеет порядок величины объема макромолекулы. Поэтому для гомополимеров в хороших растворителях, где $(R^2)^{1/2} \sim M^{0.6}$, $v_0 \sim M^{1.8}$ и $A_2 \sim M^{-0.2}$ [8, 9]. Для привитых сополимеров рассматриваемого здесь типа так же $v_0 \approx [\eta] M_w$. Поэтому

$$A_2 \sim \frac{[\eta]}{M_w} = \frac{[\eta](1-x)}{M_A}. \quad (6)$$

Соотношение (6) имеет два следствия. Во-первых, A_2 растворов привитых сополимеров убывает с увеличением M_A значительно быстрее, чем в случае гомополимеров. Во-вторых, для исследованных нами привитых сополимеров величина $[\eta]$ примерно того же порядка, что и для гомополимера равного молекулярного веса M_A в хорошем растворителе, а $(1 - x) \approx 0,1$. Таким образом, в привитых сополимерах исследованного типа величина A_2 , по крайней мере, на порядок меньше и убывает с M_A значительно быстрее, чем в гомополимерах. В качестве примера, подтверждающего указанные выше соображения, можно привести поведение образца F1340, для которого во всех растворителях, кроме ортодиихлорбензола, получено $A_2 = 0$. В последнем растворителе $A_2 > 0$, но $(\bar{R}^2)^{1/2}$ весьма велико (табл. 2), жесткость цепи (\bar{S}_A / S_A^0) имеет большую сравнительно с другими растворителями величину, вследствие чего обычное соотношение между v_0 и $[\eta]$ оказывается нарушенным.

Выводы

1. Измерениями светорассеяния и вязкости растворов привитых сополимеров стирола с метилметакрилатом, полученных в различных условиях, установлено, что при синтезе указанных привитых сополимеров могут иметь место процессы, приводящие к образованию «структурированных», практически совершенно жестких (ненабухающих) макромолекул. Это находит проявление в независимости средних размеров клубков и характеристической вязкости растворов от термодинамических свойств растворителя.

2. Исследование зависимости кажущегося молекулярного веса (светорассеяние) от оптических свойств растворителя показывает, что многим образцам (фракциям) привитых сополимеров присуща значительная неоднородность как по массе цепей, так и по их композиции. В процессе прививки полистирола на длинные цепи полиметилметакрилата происходит деструкция (а также, вероятно, и спивка) последних.

3. Экспериментально подтверждено, что распределение привитого полистирола вдоль цепи полиметилметакрилата имеет равномерно статистический характер.

4. Исходя из представления о макромолекулах привитых сополимеров, как жестких, но в то же время непротекаемых для растворителя клубках, удается объяснить близкую к нулю величину второго вириального коэффициента их растворов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 IV 1968

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. Бараповская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 878, 1965.
4. И. А. Бараповская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 7, 884, 1965.
5. V. N. Tsvetkov, G. A. Andreeva, J. A. Bagapovkaya, V. E. Eskin, S. I. Klenin, S. Ya. Magarik, J. Polymer Sci., C16, 239, 1967.
6. Т. Кадыров, А. Н. Черкасов, И. А. Бараповская, В. Е. Эскин, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 2094, 1967.
7. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
9. В. Е. Эскин, Усп. физич. н., 82, 649, 1964.

10. С. П. Миценгендлер, Г. А. Андреева, К. И. Соколова, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 1366, 1962.
 11. Р. Ремпир, В. И. Volkov, L. Parrod, C. Sadron, Bull. Soc. chim., 5, 919, 1960; Высокомолек. соед., 2, 1521, 1960.
 12. W. Pyun, M. Fixman, J. Chem. Phys., 42, 3838, 1965.
 13. E. F. Casassa, G. C. Berry, J. Polymer Sci., 4, A-2, 881, 1966.
 14. H. Benoit, C. Wippler, J. Chem. phys., 57, 524, 1960.
 15. P. Graiman, J. Leray, H. Benoit, International Symposium Makromolekular Chem., Prague, p. 521, P. Graiman, Theses, Strasbourg, 1966.
 16. W. Stockmayer, L. Moore, M. Fixman, B. Epstein, J. Polymer. Sci., 16, 517, 1955.
 17. W. Bushuk, H. Benoit, Compt. Rend., 246, 3167, 1958.
 18. И. А. Барановская, А. Д. Литманович, М. С. Протасова, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 8, 1541, 1964.
 19. G. Meyerhoff, M. Cantow, J. Polymer Sci. 34, 503, 1959.
 20. И. А. Барановская, В. Е. Эскин. Вестник ЛГУ, 3, № 10, 1969.
 21. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
 22. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
-

SOME SOLUTION PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE OF GRAFT-COPOLYMERS OF STYRENE AND METHYLMETHACRYLATE

V. E. Eskin, I. A. Baranovskaya

Summary

Lightscattering and intrinsic viscosity in number of solvents have been measured for several fractions of graft-copolymers of styrene and methylmethacrylate of comb-like structure. For some of the samples coil dimensions and $[\eta]$ do not depend on thermodynamic properties of the solvent. It shows that at certain conditions synthesis of graft—copolymers is accompanied by the reactions bringing about rising of structurated nonswelling macromolecules. Character of dependence of apparent molecular weight on solvent refraction index corresponds to considerable samples inhomogeneity on mass and on composition. The experiment is in accord with statistically—uniform distribution of grafted polystyrene along the main polymethylmethacrylate chain. Closeness of the second virial coefficients to zero can be explained assuming that the macromolecules of graft—copolymers are rigid but nonpermeable coils.