

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВЯЗКОСТЬЮ РАСТВОРОВ  
И МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА  
СО СТИРОЛОМ**

***A. Л. Изюмников, С. А. Аваков, В. Н. Оськин,  
И. А. Туморский***

Блок-сополимеры бутадиена со стиролом (термоэластопласти), получаемые анионной сополимеризацией в растворе, находят широкое применение.

В настоящее время отсутствуют простые и быстрые методы оценки их молекулярного веса. Определение молекулярного веса методом светорассеяния затруднительно вследствие специфики рассеяния света растворами сополимеров. Неоднородность сополимеров по химическому составу вызывает необходимость проведения измерений в нескольких растворителях [1]. Определение молекулярного веса вискозиметрическим методом требует знания параметров  $K$  и  $\alpha$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Однако такие данные известны только для сополимеров определенного состава [2].

В данной работе изучена зависимость характеристической вязкости растворов блок-сополимеров бутадиена со стиролом различного состава от их молекулярного веса. Объектами исследования служили пять образцов блок-сополимеров, полученных полимеризацией с применением дибутиллитийнафталина в качестве катализатора в растворе толуола при 50°. Макромолекулы блок-сополимеров состояли из трех блоков: стирол — бутадиен — стирол (СБС).

Средневесовой молекулярный вес образцов определяли методом светорассеяния с помощью нефелометра «Софика». Интенсивность светорассеяния растворами блок-сополимеров в растворителях с различными показателями преломления (циклогексан бензол, хлорбензол) измеряли при 25° при двух длинах волн света  $\lambda_1 = 436$  и  $\lambda_2 = 546 \text{ мкм}$ . Растворители предварительно перегоняли и очищали от пыли фильтрованием через стеклянный фильтр G-5. Растворы сополимеров обеспыливали центрифугированием в течение 1,5 часа при 20 000 g. Так как растворы всех исследованных сополимеров не обнаруживали заметной асимметрии светорассеяния, интенсивность рассеянного света измеряли только под углом  $\theta = 90^\circ$ .

Инкременты показателей преломления растворов блок-сополимеров и соответствующих гомополимеров определяли с помощью дифференциального рефрактометра фирмы «Polymer Consultants».

Время истечения растворов блок-сополимеров в бензоле (при  $25^\circ \pm 0,02$ ) и толуоле (при  $30^\circ \pm 0,02$ ) измеряли с помощью видоизмененного вискозиметра Бишофа. Время истечения чистого растворителя составляло  $\approx 100$  сек.

Результаты измерений инкремента показателей преломления полистирола (ПС), полибутадиена (ПБ) и блок-сополимеров в указанных растворителях приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Инкременты показателей преломления растворов блок-сополимеров и гомополимеров**

| Растворитель | Длина волны, мкм | Образец |        |        |        |        |        |        |
|--------------|------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|              |                  | ПС      | ПБ     | СБС-1  | СБС-2  | СБС-3  | СБС-4  | СБС-5  |
| Циклогексан  | 436              | 0,1800  | 0,1240 | 0,1360 | 0,1400 | 0,1490 | 0,1520 | 0,1650 |
|              | 546              | 0,1690  | 0,1170 | 0,1280 | 0,1290 | 0,1390 | 0,1420 | 0,1530 |
| Бензол       | 436              | 0,1090  | 0,0230 | 0,0410 | 0,0470 | 0,0580 | 0,0670 | 0,0885 |
|              | 546              | 0,1050  | 0,0200 | 0,0405 | 0,0460 | 0,0575 | 0,0650 | 0,0880 |
| Хлорбензол   | 436              | 0,0840  | 0,0000 | 0,0215 | 0,0224 | 0,0337 | 0,0394 | 0,0628 |
|              | 546              | 0,0810  | 0,0000 | 0,0212 | 0,0220 | 0,0332 | 0,0386 | 0,0617 |

На основании результатов рефрактометрических и нефелометрических измерений были рассчитаны кажущиеся молекулярные веса  $M_{\text{каж}}$  образцов блок-сополимеров в использованных растворителях. На рис. 1 экспериментальные значения  $M_{\text{каж}}$  нанесены в зависимости от величины  $(v_A - v_B)/v$ , где  $v_A$ ,  $v_B$ ,  $v$  — инкременты показателей преломления растворов ПС, ПБ и сополимера в данном растворителе. Согласно теории светорассеяния растворами сополимеров [1], эта зависимость является параболи-

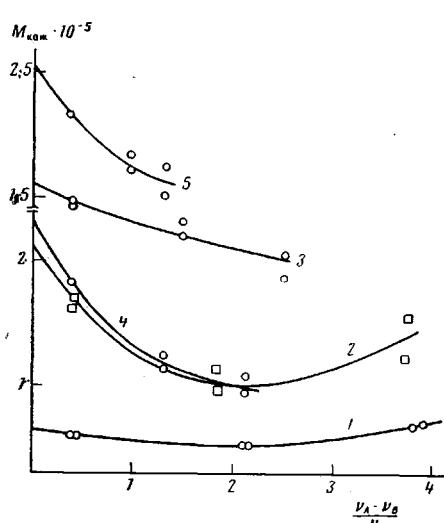


Рис. 1. Зависимость кажущегося молекулярного веса  $M_{\text{каж}}$  от величины  $(v_A - v_B)/v$  для исследованных образцов блок-сополимеров: 1 — СБС-1, 2 — СБС-2, 3 — СБС-3, 4 — СБС-4, 5 — СБС-5

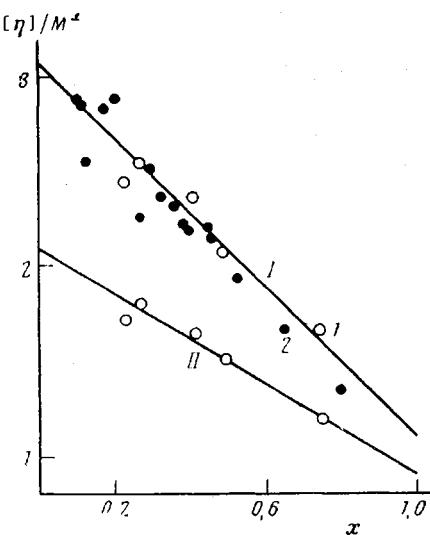


Рис. 2. Зависимость величины  $[\eta]/M^\alpha$  от состава сополимера в толуоле (I) и в бензоле (II)  
1 — данные наших измерений, 2 — рассчитано по данным [3]

ческой. Отрезок, отсекаемый параболой на оси ординат, равен истинному (средневесовому) молекулярному весу сополимера  $M_w$ . Найденные таким образом значения  $M_w$  исследованных образцов представлены в табл. 2. В этой же таблице приведены значения характеристических вязкостей их растворов в бензоле и толуоле.

Как видно из табл. 2, однозначная зависимость между  $[\eta]$  и молекулярным весом отсутствует. Это связано, по-видимому, с тем, что вязкость зависит не только от молекулярного веса, но и от состава сополимера. Из сопоставления значений параметров  $K$  и  $\alpha$  в соотношении Марка — Куна — Хаувинка для растворов ПС и ПБ в бензоле и толуоле [2] видно, что ве-

Таблица 2

Значения средневесового молекулярного веса и характеристической вязкости растворов блок-сополимеров

| образец | весовая доля стирола | $M_w \cdot 10^{-6}$ | $[\eta]_{25^\circ}$ в бензоле | $[\eta]_{30^\circ}$ в толуоле | $M \cdot 10^{-6}$ (рассчитано по уравнению (1)) |           |
|---------|----------------------|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|-----------|
|         |                      |                     |                               |                               | в бензоле                                       | в толуоле |
| СБС-1   | 0,23                 | 0,65                | 0,70                          | 0,80                          | 0,60  | 0,59      |
| СБС-2   | 0,27                 | 2,20                | 1,80                          | 2,00                          | 2,20  | 2,16      |
| СБС-3   | 0,42                 | 1,60                | 1,35                          | 1,50                          | 1,72  | 1,72      |
| СБС-4   | 0,49                 | 2,30                | 1,60                          | 1,70                          | 2,33  | 2,24      |
| СБС-5   | 0,75                 | 2,60                | 1,35                          | 1,50                          | 2,51  | 2,75      |

личины  $\alpha$  для гомополимеров весьма близки ( $\alpha = 0,75$  в бензоле и  $\alpha = 0,75$  в толуоле), в то время как значения  $K$  существенно различны.

Полагая (в первом приближении), что для растворов блок-сополимеров в этих растворителях величина  $\alpha$  не зависит от их состава, а зависимость величины  $K$  от состава линейна, соотношение Марка — Куна — Хаувинка можно записать в следующем виде:

$$[\eta] = K(x) M_x^{\alpha} = [(K_1 + (K_2 - K_1)x) M^{\alpha}], \quad (1)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — значение параметра  $K$  для ПБ и ПС в данном растворителе, а  $x$  — состав сополимера.

На рис. 2 нанесены экспериментальные значения отношения  $[\eta]/M^{\alpha}$  в зависимости от состава сополимера, вычисленные по данным табл. 2, а также по данным, приведенным в работе [3]. Как видно из рисунка, экспериментальные точки удовлетворительно группируются около прямых. Ординаты этих прямых при  $x = 0$  и  $x = 1$  в толуоле равны  $3,1 \cdot 10^{-4}$  и  $1,1 \cdot 10^{-4}$ , а в бензоле  $2,1 \cdot 10^{-4}$  и  $0,9 \cdot 10^{-4}$ . Эти значения близки к значениям констант для гомополимеров. В табл. 2 приведены значения молекулярных весов блок-сополимеров, рассчитанные по уравнению (1) с использованием этих констант. Согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями молекулярных весов вполне удовлетворительное.

### Выводы

1. Определены значения средневесовых молекулярных весов и характеристических вязкостей в бензоле и толуоле блок-сополимеров бутадиена со стиролом различного состава.

2. Значение константы  $K$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка линейно уменьшается с увеличением доли стирола в сополимере. Установленная зависимость константы  $K$  от состава позволяет определять молекулярный вес сополимера любого состава.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова  
Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
3 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. Polymer Handbook, G. Brondup, E. H. Immergut Eds., Interscience, N. Y., 1966, IV — 7.
3. L. A. Utracki, R. Simha, L. J. Tettet, J. Polymer Sci., 6, A-2, 2051, 1968.

УДК 541.64:547.314

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ АЗОФЕНИЛЕНОВЫХ РАДИКАЛОВ С МОНОМЕРАМИ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

*В. Н. Салауров, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин,  
О. Г. Сельская, Е. Ф. Шибанова*

В предыдущем сообщении мы говорили о возможности синтеза полиен-полиариленов путем сополимеризации ацетиленовых соединений с радикалами, образующимися при распаде ароматических бисдиазосоединений [1].