

УДК 532.(13+71) : 547(391.1+421)

**ОСМОМЕТРИЯ И ВЯЗКОСТЬ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ  
В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ**

***Н. П. Никитина, И. К. Некрасов***

В настоящее время существует хорошо обоснованная теория, позволяющая разумно объяснять поведение макромолекул в растворах [1, 2]. Используя, например, зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  в хорошем растворителе от молекулярного веса, можно определить невозмущенные размеры полимерных клубков [3]. Попытки распространить теорию на растворы сополимеров [4, 5] привели к ограниченным результатам. Невозмущенные размеры сополимеров, определяемые аналогичным образом [3], значительно отличаются от размеров, полученных по аддитивному правилу из идеальных размеров томополимеров [6]. Эта разница зависит от термодинамического параметра  $\chi_{AB}$ , характеризующего взаимодействия разнородных сегментов и, по-видимому, отражает несовместимость соответствующих гомополимеров в общем растворителе.

Для определения среднечисленных молекулярных весов фракций сополимера акрилонитрила (АН) (93,5%) с винилацетатом (ВА) (6,5%) использован метод нулевой скорости на осмометрах малого объема (2 мл) Брасса — Штросса [7, 8]. По зависимости характеристической вязкости в диметилформамиде (ДМФА) от молекулярного веса найдены невозмущенные размеры и проведено сравнение с идеальными размерами, определенными по аддитивному правилу.

Для приготовления растворов использовали ДМФА марки х.ч. Восемнадцать фракций сополимера АН с ВА, синтезированного радикальной супензионной сополимеризацией в водной среде с окислительно-восстановительной инициирующей системой  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5 - CuSO_4$ , были получены в системе водный роданид натрия (52%) — изопропиловый спирт [9] (таблица).

**Характеристика фракций сополимера АН — ВА**

Фракция, №	ВА, вес. %	$[\eta]$ , дл/г	Кон- стан- та Хаг- гинса $k'$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> · моль/г	Фракция, №	ВА, вес. %	$[\eta]$ , дл/г	Кон- стан- та Хаг- гинса $k'$	$\bar{M}_n \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> · моль/г		
1 <sup>I</sup>	6,5	5,30	0,41	316	0,88	6 <sup>II</sup>	5,0	2,20	0,31	87	0,63
1 <sup>II</sup>	5,7	3,21	0,67	166	2,12	7	6,5	2,57	0,32	93	2,86
2	6,5	4,15	0,31	238	0,93	8	7,5	2,10	0,47	65	3,57
3 <sup>I</sup>	6,5	4,50	0,37	281	1,55	9	6,5	2,02	0,29	66	2,12
3 <sup>II</sup>	5,7	3,02	0,57	120	2,62	10	6,5	1,88	0,17	63	2,51
4 <sup>I</sup>	5,7	5,26	0,20	337	4,45	11	8,0	1,85	0,11	53	0,95
4 <sup>II</sup>	5,0	2,65	0,37	88	3,06	12	8,0	1,47	0,06	43	1,60
5	6,5	2,78	0,41	126	0,10	13	6,5	0,75	0,05	21	0,60
6 <sup>I</sup>	7,5	3,56	0,13	183	0,18	14	6,0	0,57	0,12	21	0,60

Вязкости измеряли в вискозиметрах типа Уббелоде. Время истечения растворителя составляло не менее 100 сек. Содержание ВА во фракциях определяли по ИК-спектрам [9], используя полосу поглощения CO валентных колебаний при  $1744 \text{ см}^{-1}$ . В среднем фракции незначительно отличались по составу (содержание ВА равно  $6,5 \pm 0,6\%$ , таблица), и в дальнейшем разницу в составах не учитывали.

Для измерения осмотического давления растворов применяли осмометр Брасса — Штросса [7, 8] малого объема (2 мл), снабженный измерительным капилляром ( $d = 0,36 \text{ мм}$ ) и трубкой для заполнения ( $d = 2 \text{ мм}$ ), которые вставляли в отверстия с резьбой 1 и 2 осмотической ячейки (рис. 1) \*. Мембранны использовали марки Ultra-cellafilter. Высоту подъема раствора в измерительном капилляре устанавливали при помощи стального стержня с тefлоновым наконечником и определяли катетометром КМ-6 с точностью 0,005 см. Подготовку мембран и осмометра к измерениям проводили по известной методике [10, 11].

Экспериментально достаточно надежно установлено, что динамические осмотические методы определения среднечисленного молекулярного веса  $\bar{M}_n$  не только гораздо быстрее, но и точнее и надежнее статических методов [7, 12, 13]. Существенно, что при динамическом способе за короткое время опыта (10–15 мин.) низкомолекулярные фракции не успевают пройти сквозь мембрану. Следовательно,  $\bar{M}_n$ , измеренный в динамических условиях, ближе к истинному значению  $\bar{M}_n$ , чем величина  $\bar{M}_n$ , полученная статическим методом [7, 12].

Поэтому в настоящей работе был применен метод нулевой скорости для определения равновесной высоты подъема  $\Delta h_0$  раствора. Метод заключается в измерении скорости  $v$  переноса растворителя через мембрану при нескольких положениях мениска  $\Delta h$  «сверху» и «снизу» от равновесной высоты  $\Delta h_0$ . Скорость рассчитывали по формуле

$$v = 60 \pi r^2 h / t, \quad (1)$$

где  $r$  — радиус капилляра,  $t$  — время прохождения фиксированного расстояния  $h$  (обычно 0,1 см). Экстраполируя зависимости  $\Delta h = f(v)$  до пересечения с осью ординат, можно получить равновесное значение высоты подъема  $\Delta h_0 = (\Delta h)_{v=0}$  раствора данной концентрации  $c$ .

В качестве примера на рис. 2 изображены графики зависимостей  $\Delta h$  от  $v$  для трех фракций сополимера АН — ВА. Оказалось, что эти графики не прямолинейны для фракций, значительно отличающихся величиной молекулярного веса. Таким образом, возможная диффузия полимера сквозь мембрану не ответственна за кривизну зависимостей  $\Delta h$  от  $v$ . Контрольными опытами с образ-

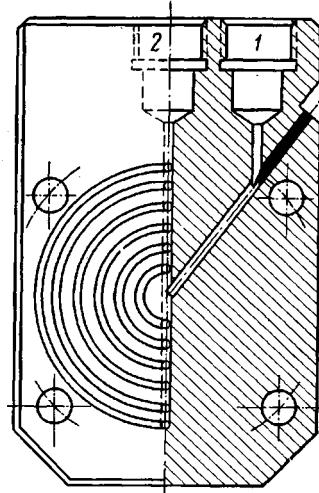


Рис. 1. Схематическое изображение осмотической ячейки типа Брасса — Штросса; масштаб 1 : 2. Пояснения см. текст

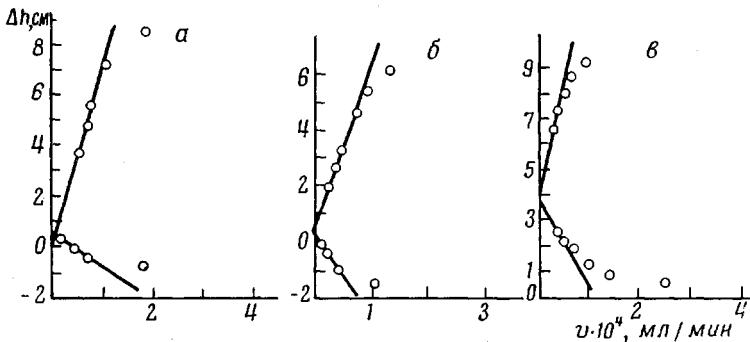


Рис. 2. Определение  $\Delta h_0$  для растворов фракций сополимера АН — ВА:

а — фракция 3I,  $c = 0,187 \text{ г}/100 \text{ г}$ ; б — фракция 4П,  $c = 0,108 \text{ г}/100 \text{ г}$ ;  
в — фракция 13,  $c = 0,314 \text{ г}/100 \text{ г}$

цом блочного полистирола установлено, что отклонения от прямолинейной зависимости  $\Delta h = f(v)$ , наблюдавшиеся в ДМФА, отсутствуют в телуоле. По-видимому, в полипропиленовом ДМФА используемая мембрана (деацетилированный ацетат целлюлозы [13]) набухает и становится эластичной, что приводит к «баллон-эффекту». Поэтому при работе с фракциями сополимера АН — ВА в ДМФА устанавливали относительно не-

\* Осмотические ячейки были изготовлены В. Н. Потаповым (НИИХП).

большие отклонения от равновесной высоты  $\Delta h_0$ , чтобы проводить экстраполяцию по прямолинейному участку.

По графику зависимости  $(\Delta h_0 / c)$  от  $c$  находили значение  $(\Delta h_0 / c)_{c=0}$  (рис. 3), по которому рассчитывали молекулярный вес  $\bar{M}_n$

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\rho g (\Delta h_0 / c)_{c=0}}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность раствора,  $g$  — ускорение силы тяжести. Угол наклона зависимости  $(\Delta h_0 / c)$  от  $c$  связан со вторым вириальным коэффициентом

$$\frac{\Delta h/c}{RT \cdot c_0} - \frac{100}{M \cdot c_0} = A_2 \quad (3)$$

Результаты осмотических измерений приведены в таблице.

Представленная на рис. 4 зависимость соответствует уравнению (при 25°)

$$[\eta] = 2,6 \cdot 10^{-3} \bar{M}_n^{0.60} \quad (4)$$

Как видно из рис. 4, точки, соответствующие низкомолекулярным фракциям 13 и 14 (таблица), выпадают из прямолинейной зависимости  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_n$ ; обычно для гомополимеров в хороших растворителях при уменьшении молекулярного веса наблюдается отклонение вверх [14], т. е. экспонента в уравнении (4) принимает значение 0,5. Поэтому выпадение точек, соответствующих фракциям 13 и 14, связано скорее всего с завышением молекулярных весов из-за проницаемости мембран для низкомолекулярных фракций.

По Штокмайеру — Фиксману [3], из зависимости  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  можно определить невозмущенные размеры полимерных цепей. Соответствующие уравнения имеют вид

$$[\eta] / M^{0.5} = K_\theta + 0,51 \Phi_\theta B M^{0.5}, \quad (5)$$

$$K_\theta = \frac{[\eta]_0}{M^{0.5}} = \Phi_\theta \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1.5}, \quad (6)$$

$$B = \frac{\bar{v}^2 (1 - 2\chi)}{V_1 N_A} \quad (7)$$

Рис. 3. Определение экстраполяционного значения приведенной высоты подъема для растворов фракций сополимера АН — ВА. Цифры у прямых соответствуют номерам фракций в таблице

В этих уравнениях  $\Phi_\theta$  — постоянная Флори для  $\theta$ -растворителя (в дальнейшем при расчетах принимали  $\Phi_\theta = 2,7 \cdot 10^{23}$ );  $[\eta]_0$  — вязкость в  $\theta$ -точке,  $\bar{h}_0^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы в  $\theta$ -растворителе,  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера,  $V_1$  — мольный объем растворителя,  $N_A$  — число Авогадро,  $\chi$  — термодинамический параметр, характеризующий взаимодействие полимера с растворителем.

В соответствии с формулой (5) на рис. 5 представлена зависимость  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  фракций сополимера АН — ВА в ДМФА. По интерцепту  $K_\theta = 0,71$  были определены невозмущенные размеры цепей сополимера АН — ВА  $(\bar{h}_0^2 / M)^{0.5} = 1,38 \cdot 10^{-8}$  см. Для сравнения можно воспользоваться идеальными размерами, рассчитанными по правилу Флори [15]

$$\frac{\bar{h}_0^2}{M} = w_{\text{АН}} \left( \frac{\bar{h}_{\text{АН}}^2}{M} \right)_{\text{АН}} + w_{\text{ВА}} \left( \frac{\bar{h}_{\text{ВА}}^2}{M} \right)_{\text{ВА}}, \quad (8)$$

где  $w$  — весовая доля компонента. Невозмущенные размеры гомополимеров ПАН [17]  $(\bar{h}_e^2 / M)_{\text{АН}}^{0.5} = 1,02 \cdot 10^{-8}$  см и ПВА [1]  $(\bar{h}_e^2 / M)_{\text{ПВА}}^{0.5} = 0,69 \cdot 10^{-8}$  см, откуда по формуле (8) идеальные расчетные размеры сополимера АН — ВА  $(\bar{h}_e^2 / M)^{0.5} = 1,0 \cdot 10^{-8}$  см. Невозмущенные размеры связаны с длиной статистического сегмента  $A$  соотношением

$$\bar{h}_e^2 / M = b_0 A / M_0, \quad (9)$$

где  $b_0$  и  $M_0$  — длина и молекулярный вес мономерного звена соответственно. Введем параметр  $b$ , связанный с длиной сегмента уравнением

$$b^2 = b_0 A \quad (10)$$

Величина  $b = 10,3 \cdot 10^{-8}$  для сополимера АН — ВА, расчетное значение  $b = 7,4 \cdot 10^{-8}$  см.

Таким образом, экспериментальные идеальные размеры сополимера АН — ВА значительно превышают размеры, вычисленные в соответствии

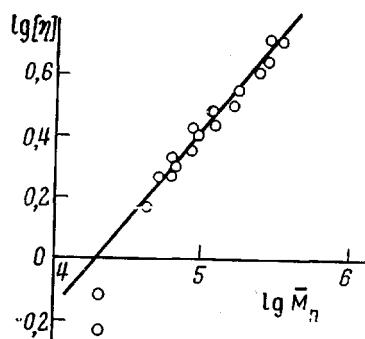


Рис. 4

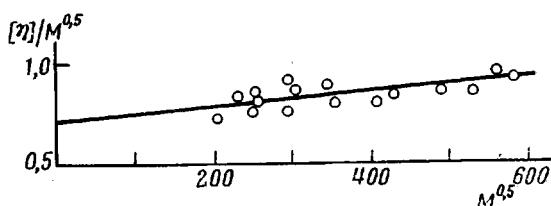


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  фракций сополимера АН — ВА от  $\bar{M}_n$  в двойном логарифмическом масштабе

Рис. 5. Зависимость  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  фракций сополимера АН — ВА в ДМФА

с аддитивным правилом (уравнение (8)), что указывает на несовместимость соответствующих гомополимеров в ДМФА. В рамках теории [3] можно учесть взаимодействие разнородных сегментов параметром  $\chi_{\text{АН}-\text{ВА}}$ , подставляя в уравнение (7) вместо  $\chi$  выражение [6, 9, 17]

$$\chi = \varphi_{\text{АН}} \chi_{\text{АН}}, + \varphi_{\text{ВА}} \chi_{\text{ВА}}, - \varphi_{\text{АН}} \varphi_{\text{ВА}} \chi_{\text{АН}-\text{ВА}}, \quad (11)$$

где параметры  $\chi_{\text{АН}}, \chi_{\text{ВА}}$  характеризуют взаимодействия гомополимеров с растворителем,  $\varphi_{\text{АН}}$  и  $\varphi_{\text{ВА}}$  — содержание компонентов АН и ВА, мол. %.

Для сополимера АН — ВА  $B = 2,3 \cdot 10^{-27}$ , значение  $B$  для ПАН в ДМФА можно взять из обзора [16], однако в литературе отсутствуют сведения о свойствах ПВА в ДМФА, поэтому в настоящее время не представляется возможным оценить величину параметра  $\chi_{\text{АН}-\text{ВА}}$ .

Как видно из данных таблицы, с уменьшением молекулярного веса фракций сополимера падает величина константы Хаггинса  $k'$ . Для ПАН в ДМФА характерно возрастание  $k'$  с уменьшением молекулярного веса [19]. Следовательно, зависимость  $k'$  от содержания ВА в сополимере «сильнее» зависимости от молекулярного веса. В этом легко убедиться, сравнивая  $k'$  фракций, подвергнутых повторному фракционированию (они обозначены в таблице римскими цифрами). Более высокомолекулярные фракции с индексом I, содержание ВА в которых несколько выше по сравнению с фракциями с индексом II, имеют меньшие значения  $k'$ .

Значительный разброс в величинах второго вириального коэффициен-

та  $A_2$  фракций (таблица) связан, по-видимому, не только с экспериментальными погрешностями, но и с некоторыми различиями в составе фракций и возможной композиционной их неоднородностью.

### Выводы

1. Динамическим методом нулевой скорости в диметилформамиде (ДМФА) на осмометрах малого объема (2 мл) Брасса — Штросса измерены среднечисловые молекулярные веса  $\bar{M}_n$  фракций статистического сополимера акрилонитрила (АН) (93,5%) — винилацетата (ВА) (6,5%).

2. Получено соотношение между характеристическими вязкостями  $[\eta]$  в ДМФА и  $\bar{M}_n$ .

3. По зависимости  $[\eta] / M^{0.5}$  от  $M^{0.5}$  найдены невозмущенные размеры сополимера АН — ВА  $(h_0^2 / M)^{0.5} = 1,38 \cdot 10^{-8}$  см, идеальные размеры сополимера, вычисленные по аддитивному правилу, равны  $1,0 \cdot 10^{-8}$  см. Расхождение экспериментального значения с вычисленным, по-видимому, связано с несовместимостью соответствующих гомополимеров в ДМФА.

4. Константа Хаггинса  $k'$  фракций сополимера АН — ВА в ДМФА уменьшается с ростом содержания ВА в сополимере и с уменьшением молекулярного веса.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического волокна

Поступила в редакцию  
22 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. Г. Моравец, Макромолекулы в растворах, изд-во «Мир», 1967.
3. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
4. D. Froelich, H. Benoit, G. Boesckel, Compt. rend., 259, 4675, 1964.
5. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
6. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 118, 165, 1968.
7. D. B. Bruss, F. H. Stross, J. Polymer Sci., A1, 2433, 1963.
8. D. B. Bruss, F. H. Stross, Analyt. Chem., 32, 1456, 1960.
9. Н. П. Никитина, Ю. В. Глазковский, И. К. Некрасов, Н. М. Бакарджиев, Программа научной сессии, посвященной открытию периодического закона Д. И. Менделеевым, Ленинград, 1969, стр. 79.
10. Определение молекулярных весов полимеров, под редакцией А. И. Шатенштейна, изд-во «Химия», 1964.
11. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963.
12. И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Высокомолек. соед., 8, 656, 1966.
13. Л. Е. Гусельникова, А. Ю. Кошелевик, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., 7, 850, 1965.
14. U. Bianchi, A. Peterlin, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1759, 1968.
15. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
16. P. Fritzschke, Faserforsch. und Textiltechn., 19, 559, 1968.
17. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, N. B. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
18. И. К. Некрасов, Р. В. Кузовлева, Высокомолек. соед., A13, 2607, 1971.
19. H. Benoit, Химия и технол. полимеров, 1967, 5, 83.

### OSMOMETRY AND VISCOSITY OF COPOLYMERS OF ACRYLONITRILE AND VINYL ACETATE IN DIMETHYLFORMAMIDE

N. P. Nikitina, I. K. Nekrasov

#### Summary

The unperturbed dimensions of random copolymer of acrylonitrile (93.5%) and vinyl acetate (6.5%) have been found ( $h_0^2 / M^{0.5} = 1,38 \times 10^{-8}$  cm) from the dependence of the intrinsic viscosity in dimethylformamide (DMFA) of the copolymer fractions on the molecular weight determined osmotically. The ideal dimensions of copolymer calculated by the additive scheme are much less ( $1,0 \times 10^{-8}$  cm). This fact seems to be due to the incompatibility of the homopolymers studied in DMFA.