

УДК 541.64;539.107:547.313.2

**НЕКОТОРЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

***B. M. Беляев, B. P. Будтов, C. Я. Френкель,
H. B. Даниэль***

Проблема получения полимеров и сополимеров с контролируемыми свойствами требует тщательного изучения механизма процесса полимеризации. Одним из методов такого изучения является анализ молекулярно-весового распределения полимеров (МВР) [1].

Обычные методы получения кривых МВР для сополимеров встречают значительные трудности, так как разделение сополимеров при фракционировании идет не только по молекулярному весу, но и по составу [2].

Скоростная седиментация как метод анализа МВР, хорошо разработанный для полимеров, в настоящее время редко используется для анализа МВР и композиционной неоднородности сополимеров, ввиду значительных трудностей, возникающих при интерпретации седиментационных диаграмм.

В данной работе на примере сополимера этилена с винилацетатом (СЭВ) рассматривается вопрос о применимости седиментации в ультрацентрифуге для анализа МВР сополимеров. Результаты, полученные скоростной седиментацией, сравниваются с результатами, полученными при фракционировании сополимеров.

Экспериментальная часть

Исследовали образцы блочного и эмульсионного СЭВ с содержанием этилена до 40 мол. %. Кроме того, для сопоставления результатов исследован при прочих равных условиях ряд фракций гомополимера — поливинилацетата (ПВА). Полимеризацию винилацетата (ВА) проводили в водной эмульсии в присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-10 и гидроперекиси трет. бутила.

Сополимеризацию ВА с этиленом в эмульсии осуществляли при давлении 20 ат по двум технологическим режимам [3]: 1 — одновременное введение всех компонентов реакционной системы в начале процесса в присутствии окислительно-восстановительной системы (персульфат калия + метабисульфат натрия); 2 — постепенное введение ВА в виде отдельных порций, каждая новая порция ВА вводилась после того, как конверсия предыдущей достигала 92—95 %.

В качестве эмульгатора использовали ОП-10. Скорость ввода ВА составляла $6 \cdot 10^{-4}$, $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л·сек (в расчете на литр водной фазы), что соответствует $1/16$ и $1/5$ от общей загрузки ВА через каждые 0,5 часа. Блочную сополимеризацию ВА с этиленом проводили при давлении 100 ат и 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. Время полимеризации 10 час. Образцы СЭВ и ПВА фракционировали методом дробного осаждения из растворов полимеров в ацетоне гексаном. Коэффициенты седиментации S определяли на ультрацентрифуге Г-110 (фирма МОМ, Венгрия) при скорости вращения ротора 42 800 об/мин ($130\,000$ g) при $20 \pm 0,5^\circ$. При измерении S весьма существенное значение приобретает исключение эффектов секториального разбавления и гидростатического сжатия, зачастую приводящих к нелинейной зависимости логарифма, регистрируемого оптической схемой смещения x седиментирующей границы от времени t [4]. Однако в данном случае для системы СЭВ и ПВА в ацетоне при указанной угловой скорости линейная зависимость $\lg x$ от t удовлетворительно соблюдается. По соответствующим графикам стандартным образом рассчитывали S . Значения характеристической вязкости $[\eta]$ определяли в вискозиметре Уббелоде с подвешенным уровнем. Ввиду сравнительно небольших значений $[\eta]$ зависимостью $[\eta]$ от градиента скорости пренебрегали. Измерения проводили в ацетоне при 20° .

Средний состав фракций \bar{x} определяли спектроскопически при измерении отношения оптических плотностей полос поглощения 2940 и 1380 cm^{-1} , связанных с наличием этиленовых и винилацетатных звеньев соответственно. Запись спектра производили на двулучевом ИК-спектрометре Н-800 с призмой NaCl. [6].

Молекулярные веса рассчитывали по формуле Флори — Менделькерна — Цветкова, справедливой для широкого набора гидродинамических моделей макромолекул [4]

$$M^{2/3} = \frac{S_0[\eta]^{1/4}}{2,6 \cdot 10^6} \cdot \frac{\eta_0 N_A}{1 - \bar{x}\rho}$$

Значения парциального удельного объема для различных \bar{x} сополимеров были рассчитаны по схеме аддитивности и были приняты равными: для $\bar{x} = 40\%$ ($24,5$ вес. %), $\bar{v} = 1,003$; для $\bar{x} = 30\%$ ($12,2$ вес. %), $\bar{v} = 0,960$; для $\bar{x} = 20\%$ ($7,5$ вес. %), $\bar{v} = 0,90$ и для ПВА $\bar{v} = 0,825$ [5].

Результаты и их обсуждение

Гидродинамические и молекулярные характеристики СЭВ. Определение кривых МВР по данным фракционирования и скоростной седиментации предполагает установление зависимостей $[\eta] = K_n M^a$, $S_0 = K_s M^{1-b}$. В общем случае для системы сополимер — растворитель параметры K_n , K_s , a , b должны быть функцией состава сополимера.

В таблице представлены результаты фракционирования четырех партий блочного сополимера этилена с ВА. Здесь же приведены результаты исследования фракций сополимера.

Как показывает анализ результатов, представленных в таблице, точки с координатами $\{[\eta], S_0, \bar{x}\}$ образуют поверхность сложной конфигурации (рис. 1).

Характеристика фракций блочного сополимера этилена с ВА

Партия сополимера, №	1					2				
	Среднее содержание этилена, мол. %	Весовая доля	$[\eta]$, dL/g	S_0 , ед. свед-берга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-5}$	Среднее содержание этилена, мол. %	Весовая доля	$[\eta]$, dL/g	S_0 , ед. свед-берга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-5}$
1	21	0,0627	2,5	35,8	13,2	26	0,8100	1,41	14,3	2,9
2	20	0,1052	1,8	29,4	8,2	28	0,1128	1,25	13,3	2,8
3	22	0,0886	1,51	24,5	5,9	30	0,1014	1,20	17,3	3,9
4	24	0,1057	1,29	13,2	2,4	31	0,1071	1,03	11,7	2,1
5	28	0,0914	1,36	14,3	3,1	33	0,1268	0,91	11,0	1,9
6	23	0,0985	1,18	15,4	2,7	34	0,1085	0,85	7,7	1,2
7	32	0,0996	1,24	12,5	2,7	36	0,0865	0,70	8,3	1,4
8	40	0,0918	1,05	7,7	1,6	35	0,0819	0,73	6,45	0,86
9	42	0,1244	0,7	7,5	1,35	36	0,0720	0,58	6,2	0,72
10	51	0,1321	0,42	4,76	0,75	39	0,1220	0,39	4,8	0,45

Партия сополимера, №	3					4				
	Среднее содержание этилена, мол. %	Весовая доля	$[\eta]$, dL/g	S_0 , ед. свед-берга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-5}$	Среднее содержание этилена, мол. %	Весовая доля	$[\eta]$, dL/g	S_0 , ед. свед-берга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-5}$
1	34	0,0372	1,65	—	—	39	0,0888	2,2	—	—
2	37	0,1143	1,30	9,1	1,8	32	0,0774	1,7	20,5	6,3
3	37	0,0776	0,77	7,7	1,2	32	0,1039	1,9	25,0	8,8
4	38	0,1163	0,60	—	—	35	0,0750	1,5	—	—
5	38	0,1353	0,50	—	—	34	0,0773	1,45	—	—
6	38	0,0813	0,41	—	—	38	0,1002	1,40	26	2,3
7	38	0,0814	0,35	—	—	40	0,0912	1,05	—	—
8	38	0,1083	0,33	4,3	0,38	39	0,0852	0,95	—	—
9	39	0,0669	0,37	—	—	41	0,0693	0,78	—	—
10	39	0,1084	0,19	—	—	40	0,0732	0,42	—	—
11	42	0,0730	0,11	—	—	56	0,0769	0,25	—	—

Проекции этой поверхности на соответствующие плоскости при постоянном третьем аргументе представлены на рис. 1, а.

Мы не утверждаем, что этот рисунок имеет значение экспериментального или расчетного графика в истинном смысле: некоторые линии проведены через одну или две экспериментальные точки. Мы хотели бы подчеркнуть, что в принципе графики подобного рода (рис. 1) со значительным большим числом экспериментальных точек могут быть использованы

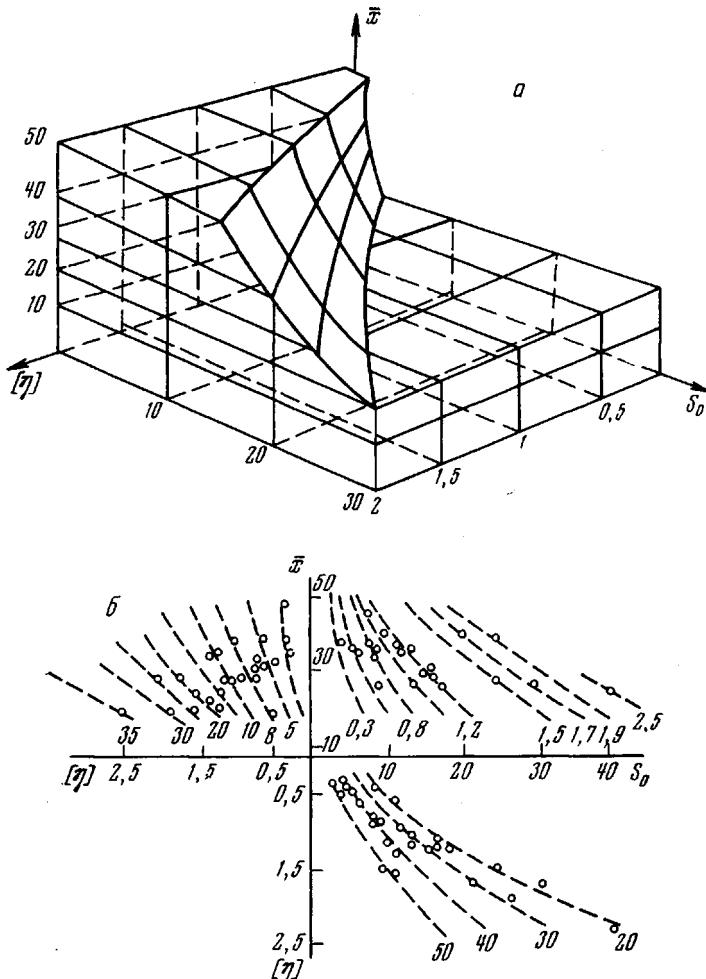


Рис. 1. Связь между S_0 , $[\eta]$ и \bar{x} для блочного СЭВ (а) и проекции поверхности $F(\bar{x}, [\eta], S_0) = 0$ на плоскости координат с экспериментальными значениями x , $[\eta]$, S_0 (б) для фракций того же сополимера

для построения номограмм, связывающих переменные \bar{x} , S_0 и $[\eta]$ и позволяющих для серии сополимеров, различающихся только средним составом, по любой паре переменных найти третью.

Конкретные значения $[\eta]$, S_0 , \bar{x} для различных фракций приведены в таблице. На рис. 2 приведены зависимости $[\eta]$ и S_0 от молекулярного веса для СЭВ и ПВА. Для растворов ПВА в ацетоне выполняются соотношения

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} M^{0.79} \\ S_0 = 1,33 \cdot 10^{-2} M^{1-0.60} \quad (1)$$

Эти соотношения показывают, что поведение молекул ПВА можно описать с помощью модели непротекаемой цепочки в хорошем растворителе.

Как видно из рис. 2, для СЭВ также выполняются соотношения $[\eta] = K_n M^a$, $S_0 = K_s M^{1-b}$ (при $\bar{x} = \text{const}$), причем параметры K_n , K_s , a , b являются функцией среднего состава фракций. Как видно из рис. 3, соотношения $a = f(\bar{x})$, $b = f(\bar{x})$ можно описать параболами

$$a = 10^{-2}\bar{x}^2 - 4 \cdot 10^{-2}\bar{x} + 0,8$$

$$b = 0,33 \cdot 10^{-2}\bar{x}^2 - 1,3 \cdot 10^{-2}\bar{x} + 0,6 \quad (2)$$

Указанными соотношениями можно пользоваться при расчете молекулярного веса фракций блочного СЭВ по данным $[\eta]$ и S_0 . Увеличение содержания этилена в сополимере до 20% снижает качество системы сопо-

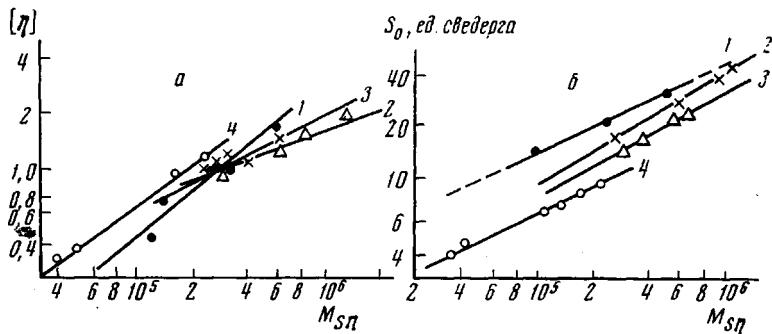


Рис. 2. Логарифмическая зависимость $[\eta]$ (а) и S_0 (б) от молекулярного веса для блочного СЭВ в ацетоне, $\bar{x} = 0(1)$, 20(2), 30(3) и 40(4) мол. %

лимер — растворитель, что приводит к уменьшению показателей a и b . Дальнейшее повышение содержания этилена в сополимере может, по-видимому, привести к возникновению структурной жесткости макромолекул сополимера [1].

К анализу определения МВР сополимера методом седиментации. Современные оптические схемы ультрацентрифуг позволяют измерять градиент показателя преломления dn/dx раствора как функцию величины смещения x границы от оси вращения. С помощью известных соотношений [4] распределение по смещениям пересчитывается в распределение по коэффициентам седиментации

$$g_\omega(S) = g_\omega(x) \frac{x^3}{x_0^2} \omega^2 t, \quad (3)$$

где $g_\omega(x) = \alpha v \frac{dc}{dx}$ — величина, определяемая экспериментально из седиментационных диаграмм, α — коэффициент пропорциональности, зависящий от параметра оптической системы, v — инкремент показателя преломления ($v = \text{const}$ для гомополимера), ω — скорость вращения ротора, c — концентрация, t — время. Для системы сополимер — растворитель можно записать

$$g_\omega(x) = \alpha v_s \frac{dc}{dx},$$

где $v_s = f(S)$ — инкремент показателя преломления раствора фракции сополимера, имеющей данное значение коэффициента седиментации S . Если v_s — среднее значение инкремента показателя преломления системы сополимер — растворитель, то

$$\frac{v_s}{v_s} g(x) = a' \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

Для отношения v_s / \bar{v}_s после несложных преобразований получаем

$$\frac{v_s}{\bar{v}_s} = \frac{v_1 x_s + (1 - x_s) v_2}{\bar{v}_s} = 1 + \frac{(x_s - \bar{x})(v_1 - v_2)}{\bar{v}_s}, \quad (5)$$

где $(x_s - \bar{x})$ — разность между содержанием первого компонента внутри фракции с коэффициентом седиментации S и средним содержанием первого компонента в образце, $(v_1 - v_2)$ — разность инкрементов показателей

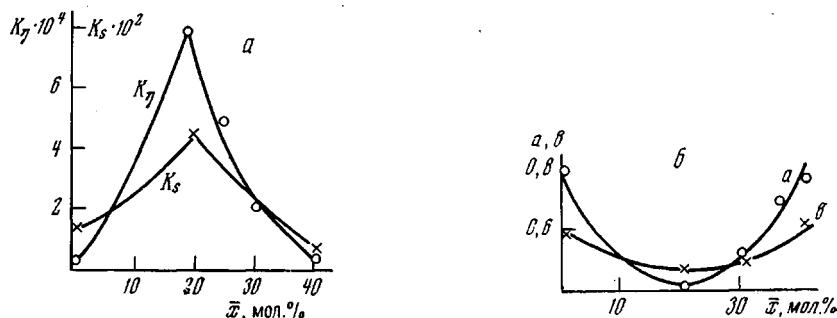


Рис. 3. Зависимость коэффициентов K_s , K_n (а) и a , b (б) от среднего состава сополимера

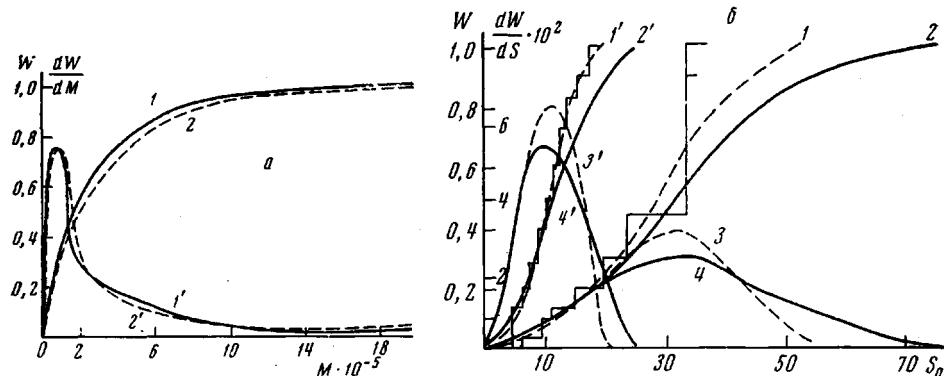


Рис. 4. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые МВР для блочно-го полистирола (а) и кривые распределения по S_0 для СЭВ (б):

1 — метод дробного осаждения; 2 — метод седиментации (на рис. 4, б представлены результаты для двух разных образцов сополимеров: 1, 2, 1', 2' — интегральные; 3, 4, 3', 4' — дифференциальные кривые)

преломления первого и второго компонентов сополимера. Таким образом, уравнение (3) для сополимеров можно записать в виде

$$g_\omega(S) = g_\omega(x) \left[1 + \frac{(x_s - \bar{x})(v_1 - v_2)}{\bar{v}} \right]^{-1} \frac{x^3}{x_0^2} \omega^2 t, \quad (6)$$

т. е. для определения $g_\omega(S)$ сополимера необходимо кроме обычных операций произвести учет влияния композиционной неоднородности на показатель преломления раствора. Для СЭВ $[(v_1 - v_2) / \bar{v}] = 0,1$. Возможные отклонения x_s от $\bar{x} = 0,1 - 0,2$, что может дать искажение ординат на седиментационном графике всего на 1—2 %. Таким образом, отклонение оказывается в пределах обычной погрешности эксперимента.

Для некоторых сополимеров, однако, погрешность может достигать порядка 15 % и тогда композиционную неоднородность уже необходимо определять независимо. Для оценки композиционной неоднородности таких сополимеров можно использовать выражение (6) [6].

При переходе от распределений по S_0 к МВР необходимо также учитывать и изменение парциального удельного объема с составом.

Исследование МВР сополимера этилена с винилацетатом. Учитывая сделанные выше замечания, касающиеся определения МВР сополимеров скоростной седиментацией, представлялось интересным провести сравнение кривых распределения по коэффициентам седиментации, полученных фракционированием и непосредственным воспроизведением кривой распределения по коэффициентам седиментации для образцов СЭВ.

Для гомополимеров получается достаточно хорошее совпадение указанных кривых распределения. Для иллюстрации на рис. 4, а представлены

кривые МВР блочного полистирола, полученные дробным осаждением и седиментацией. Расхождение кривых МВР не превышает $\pm 5\%$.

На рис. 4, б, где представлены подобные результаты для двух образцов СЭВ, наблюдается систематическое отклонение ($10-15\%$) кривых распределения, полученных по данным фракционирования и по данным седиментации нефракционированных образцов. Очевидно, что отмеченные отклонения не могут быть отнесены за счет погрешности эксперимента.

Из рис. 5 видно, что некоторые образцы блочного и эмульсионного сополимера, полученного при единовременной загрузке компонентов, имеют незначительный второй максимум в высокомолекулярной области. Для образцов эмульсионного СЭВ, полученных методом дробной загрузки

Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения по $[\eta]$ для блочного (партия 2) (1), эмульсионного (единовременная загрузка ВА) (2) и эмульсионного (дробность загрузки ВА 1/16) (3) образцов СЭВ

компонентов, получается отчетливое бимодальное распределение, причем с увеличением дробности загрузки величина второго максимума возрастает. Кривые распределения по коэффициентам седиментации для тех же образцов квазиунимодальны: увеличение дробности загрузки приводит лишь к более широкому распределению по коэффициентам седиментации (рис. 6). Такой характер кривых распределения, построенных по харак-

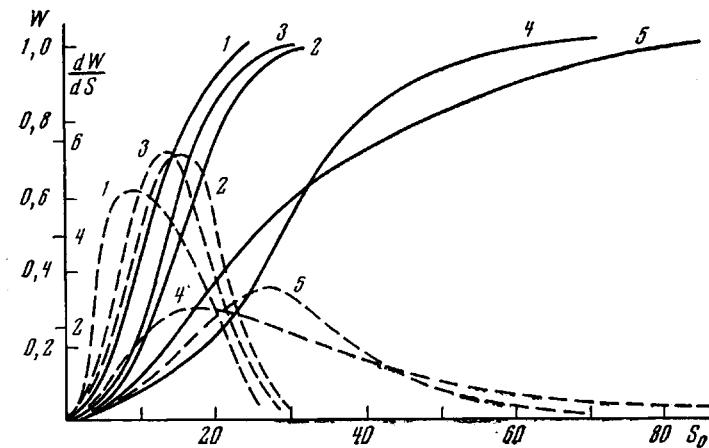
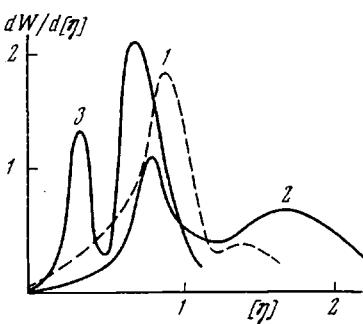


Рис. 6. Интегральные (сплошные) и дифференциальные кривые распределения по S_0 для различных образцов СЭВ:

1 — блочного СЭВ (партия 2); 2 — то же (партия 1); 3 — эмульсионный СЭВ (единовременная загрузка ВА); 4 — то же (дробность загрузки 1/5); 5 — то же (дробность загрузки 1/16)

теристической вязкости и по коэффициентам седиментации, свидетельствует о неэквивалентности этих методов построения кривых МВР для указанных сополимеров.

Вероятно, при фракционировании помимо разделения образца по молекулярным весам идет разделение по составу, что может привести к сильному искажению кривой распределения по молекулярным весам и появлению «паразитного» максимума на кривой МВР, определенной по $[\eta]$. В выбранной для фракционирования системе при препаративном фракционировании получается не МВР или «не совсем МВР» [7]. Чистый же ацетон в ультрацентрифуге к составу почти не чувствителен. Таким образом, при изучении МВР таких сложных систем, как сополимеры, у которых обычной полидисперсности может сопутствовать композиционная неоднородность, сочетание методов фракционирования и скоростной седиментации может дать более подробную информацию относительно характера распределения по молекулярным весам, композиционной неоднородности и структуры макромолекул сополимера, что особенно важно при анализе механизма процесса сополимеризации.

Авторы выражают благодарность И. Я. Поддубному, В. А. Гречановскому, Ю. Г. Каменеву, А. Н. Черкасову и П. Н. Лавренко за цennую дискуссию.

Выводы

1. Проведено исследование гидродинамических параметров макромолекул блочного сополимера этилена с винилацетатом (СЭВ) различного состава. Получены соотношения, связывающие константы седиментации с молекулярными весами для СЭВ и поливинилацетата в ацетоне.

2. Оценена погрешность, возникающая из-за композиционной неоднородности при определении МВР сополимеров методом седиментации.

3. На примере СЭВ проведено сравнение кривых распределения, полученных методом дробного осаждения и методом седиментации. Показано, что сочетание метода седиментации и дробного осаждения дает более полную информацию относительно полидисперсности и композиционной неоднородности сополимера.

4. Для блочного СЭВ получены nomограммы, связывающие переменные среднего состава \bar{x} , константы седиментации S_0 и характеристической вязкости, позволяющие для данных сополимеров, отличающихся только средним составом, по любой паре переменных найти третью.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
9 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, изд-во «Наука», 1965.
2. А. В. Топчиев, А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, Докл. АН СССР, 147, 1389, 1962.
3. А. Ф. Николаев, Н. В. Даниэль, М. Э. Розенберг, А. П. Кейв, М. В. Кирпичева, Т. К. Соловьева. Пласт. массы, 1969, № 6, 8.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
5. H. Elias, F. Pattat, Makromolek. Chem., 25, 13, 1968.
6. В. М. Беляев, С. Я. Френкель, С. Г. Любецкий, В. П. Будтов, О. Ф. Позднякова, II научно-техническая конференция, НИИПП, 1969.
7. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 37, 2247, 1968.

SOME MACROMOLECULAR CHARACTERISTICS
OF THE ETHYLENE-VINYL ACETATE COPOLYMER

V. M. Belyaev, V. P. Budtov, S. Ya. Frenkel', N. V. Daniel'

Summary

The hydrodynamic parameters of the macromolecules of ethylene-vinyl acetate block copolymer of different composition have been studied. Formulas have been obtained relating the sedimentation constants to molecular weight for copolymer and poly(vinyl acetate) in acetone. The error arising due to composition nonhomogeneity in determination of the molecular weight distribution of the copolymers by the sedimentation method has been estimated. The distribution curves obtained by fractional precipitation and sedimentation methods are compared for the case of ethylene-vinyl acetate copolymer. By using the two methods mentioned in conjunction, one obtains more complete information on the polydispersity and composition nonhomogeneity of the copolymer. Nomograms have been obtained for the ethylene-vinyl acetate block copolymer, relating the variables \bar{x} , S_0 and $[\eta]$ and allowing to find for a series of copolymers differing only in average composition the third variable from any pair of variables known.
