

УДК 539.2 : 541.64 : 547.315

**НЕВОЗМУЩЕННЫЕ РАЗМЕРЫ И ГИБКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ И СО СТИРОЛОМ**

И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский

Невозмущенные размеры макромолекул в растворе и степень заторможенности внутреннего вращения их звеньев изучены в настоящее время для большого числа гомополимеров различной химической природы и различного строения [1, 2]. Значительно хуже исследованы эти важные параметры в случае сополимеров. В частности, не решен еще вопрос о связи указанных характеристик цепи сополимера с ее химической природой, составом и типом чередования различных звеньев. Результаты изучения этого вопроса, опубликованные в литературе, относятся преимущественно к таким сополимерам, компоненты которых, отличаясь природой боковых привесков, имеют одинаковую структуру главной цепи.

Настоящая работа посвящена исследованию невозмущенных характеристических размеров $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ либо $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2}$ и фактора заторможенности внутреннего вращения $\sigma \equiv (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св.вр}}^2)^{1/2}$ (\bar{h}_0^2 , $\bar{h}_{\text{св.вр}}^2$ — средний квадрат расстояния между концами невозмущенной цепи и цепи свободного вращения, M — молекулярный вес, P — степень полимеризации) макромолекул бутадиенакрилонитрильных каучуков (СКН) с различным содержанием звеньев акрилонитрила в цепи и бутадиенстирольного каучука (СКС).

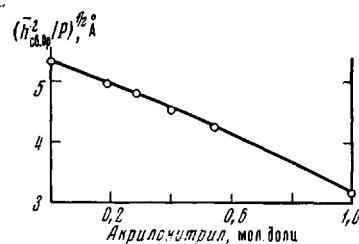


Рис. 1. Зависимость $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / P)^{1/2}$ от состава бутадиенакрилонитрильного сополимера
Здесь и на рис. 2, 6 точками обозначены величины, рассчитанные с использованием работы [6], сплошной линией — полученные по уравнению (3)

Эти каучуки представляют собой одну из наиболее распространенных групп статистических сополимеров, различные звенья макромолекул которых сильно отличаются как по химической природе боковых привесков, так и по строению основной цепи. Последнее обстоятельство должно значительно влиять на характер зависимости величин $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и σ от состава сополимера.

Экспериментальная часть

Были исследованы каучуки СКН, содержащие 18, 28, 40,4 и 54,5 мол.% звеньев акрилонитрила в цепи, и сополимер СКС, содержащий 16% стирольных звеньев (СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКН-54 и СКС-16).

Исходные образцы полимеров получали полимеризацией в эмульсии при 30° (СКН) и 5° (СКС). Конечная конверсия мономеров составляла от 40 до 65%. Полученные

образцы были расфракционированы по молекулярному весу, и затем на основе измерений характеристической вязкости $[\eta]$ в фракций и их молекулярного веса, определенного по данным седиментационных и диффузионных опытов в θ -растворителях, рассчитывали значения невозмущенных характеристических размеров для линейных макромолекул исследованных сополимеров. Детальное описание условий полимеризации, фракционирования, проведения всех опытов и соответствующих расчетов дано ранее [3—5].

Результаты и их обсуждение

Размеры макромолекул диен-винильных сополимеров при условии свободы внутреннего вращения. Зависимость невозмущенных размеров макромолекул исследованных сополимеров от их состава при фиксированной степени полимеризации должна определяться не только изменением степени заторможенности внутреннего вращения с изменением доли тех или иных боковых групп в цепи, но и характером влияния состава цепи на ее размеры при условии полной свободы вращения звеньев вокруг направления простых валентных связей.

Теоретический расчет размеров такой модельной цепи со свободным внутренним вращением для диеновых полимеров и сополимеров произведен Марковицем [6]. На основании этого расчета были вычислены значения $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{1/2}$ и $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/M)^{1/2}$ для исследуемых сополимеров. При этом предполагали, что соотношение различных присоединений звеньев бутадиена в первом приближении не зависит от состава сополимеров и характеризуется следующими значениями: 77,6% транс-, 12,4% цис- и 10% 1,2-звеньев в случае СКН [7] и соответственно 68, 14,5 и 17,5% в случае СКС [8].

Результаты вычислений приведены в таблице и представлены на рис. 1. Как видно из рис. 1 значение $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{1/2}$ убывает с увеличением доли винильного компонента в цепи сополимера.

Молекулярная характеристика исследованных сополимеров

| Полимер | Растворитель | $T, ^\circ\text{C}$ | $M \cdot 10^{-3}$ | $K_\theta \cdot 10^3$ | $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{1/2} \cdot 10^{10}$ | $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/M)^{1/2} \cdot 10^{11}$ | $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2} \cdot 10^{10}$ | $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} \cdot 10^{11}$ | σ |
|------------------|---|---------------------|-------------------|-----------------------|--|--|---------------------------------------|---------------------------------------|----------|
| Полибутадиен | Диэтиликлетон | 24 | 30—300 | 2,6 | 517 (535)* | 703 (729)* | 725 | 988 | 1,40 |
| СКН-18 | Метилэтилкетон + изопропанол (59 : 41 вес. %) | 20 | | 2,04 | 502 | 683 | — | 935 | 1,37 |
| СКН-26 | Ацетон + изопропанол (61,5 : 38,5) | 20 | 50—350 | 1,86 | 482 | 658 | — | 906 | 1,38 |
| СКН-40 | Метилэтилкетон + изопропанол (60 : 40) | 19 | 30—250 | 2,02 | 457 | 622 | — | 932 | 1,50 |
| СКН-54 | Диметилформамид + изопропанол (48 : 52) | 38 | 15—100 | 2,11 | 428 | 585 | — | 946 | 1,62 |
| | Этиленкарбонат + вода (85 : 15 вес. %) | 26—34 | | 2,8 | 319 | 452 | — | 1038 | 2,30 |
| Полиакрилонитрил | "Октан | 21 | 40—800 | 1,62 | 489 | 624 | 680 | 865 | 1,39 |
| СКС-16 | Циклогексан | 35 | | | | 302 | 684 | 670 | 2,22 |

* Для полибутадиена, микроструктура которого совпадает с микроструктурой бутадиеновых звеньев в сополимере СКН-26.

Для анализа зависимости $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 P)^{1/2}$ от состава цепи этот параметр целесообразно представить в следующем виде:

$$\left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P}\right)^{1/2} = \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{N}\right)^{1/2} n^{1/2}, \quad (1)$$

где N — общее число связей в основной углеродной цепи, n — среднее число связей, приходящееся на одно мономерное звено.

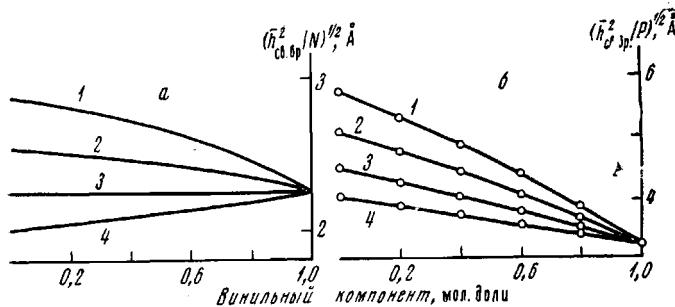


Рис. 2. Влияние состава сополимера на $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / N)^{1/2}$ (а) и $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / P)^{1/2}$ (б)

Доля цис-присоединений среди 1,4-звеньев бутадиена: 1 — 0; 2 — 0,4; 3 — 0,74; 4 — 1,0

Очевидно, что

$$n = n_A x_A + 2x_B, \quad (2)$$

где x_A и x_B — мол. доли звеньев диенового и винильного компонентов соответственно, n_A — среднее число связей в диеновом звене, зависящее от соотношения 1,2- и 1,4-присоединений.

Изменение величины $n^{1/2}$ с изменением состава сополимера вполне очевидно, в общем случае при увеличении доли звеньев винильного сомономера она уменьшается от ~ 2 до 1,41.

Параметр $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / N)^{1/2}$, широко используемый для характеристики полимерных цепей, зависит от набора валентных углов и от длин связей (но не от их числа), т. е. именно он характеризует структуру основной цепи полимерной молекулы. На рис. 2, а приведен рассчитанный нами по данным работы [6] график зависимости этого параметра от состава сополимера. В том случае, когда 1,4-звенья бутадиена имеют транс-конфигурацию, величина $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / N)^{1/2}$ заметно убывает с увеличением доли винильного компонента, в случае же цис-1,4-присоединений она несколько возрастает. При соотношении цис-, транс-звеньев, равном 74:26, параметр $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / N)^{1/2}$ перестает зависеть от состава сополимера. Если среди 1,4-звеньев диенового компонента число транс-конфигураций меньше 26%, то увеличение этого параметра при увеличении доли винильного сомономера частично компенсирует влияние уменьшения величины $n^{1/2}$ на размеры цепи. Если же содержание транс-звеньев превышает 26%, то обе характеристики цепи — и $n^{1/2}$ и $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / N)^{1/2}$ убывают, вследствие чего величина $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / P)^{1/2}$ значительно уменьшается с ростом содержания винильных звеньев. Именно это имеет место в случае макромолекул СКН и СКС.

Важно отметить, что зависимость величины $\bar{h}_{\text{св.вр}}^2 / P$ от состава для исследованных сополимеров достаточно точно можно аппроксимировать уравнением аддитивности

$$\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} = x_A \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_{A} + x_B \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_{B}, \quad (3)$$

где индексы A и B означают, что соответствующие параметры цепи относятся к гомополимерам (рис. 1). Покажем, что этот результат не случаен. Рассмотрим сначала случай, когда $(\bar{h}_2/N)^{\frac{1}{2}} = \text{const}$. Решая соотношение

(1) совместно с (2) и учитывая, что $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/N)n_1 = (\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)_A$ и

$2\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/N = (\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)_B$, непосредственно получаем уравнение (3). Это уравнение выполняется с большой степенью точности и в общем случае, когда параметр $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/N)^{\frac{1}{2}}$ зависит от состава сополимера. На рис. 2, б приведен график зависимости от состава цепи значений $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{\frac{1}{2}}$ как непосредственно заимствованных из работы Марковица, так и рассчитанных по уравнению (3) для различного соотношения *цис*-, *транс*-звеньев бутадиена. Как следует из этого графика, значения $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{\frac{1}{2}}$, полученные обоими путями, хорошо согласуются между собой; даже в наиболее неблагоприятном случае разница между ними не превышает 2 %. Следует подчеркнуть, что необходимым условием выполнимости уравнения (3) является независимость относительного содержания *цис*- и *транс*-звеньев бутадиена от состава сополимера.

Невозмущенные размеры и заторможенность вращения. Расчет величины невозмущенных «удельных» размеров макромолекул исследованных сополимеров $(\bar{h}_0^2/M)^{\frac{1}{2}}$ был произведен на основании опубликованных нами ранее [3–5] уравнений зависимости характеристической вязкости фракций в θ -растворителе от их молекулярного веса. При этом использовали обычное соотношение $(\bar{h}_0^2/M)^{\frac{1}{2}} = (K_\theta/\Phi)^{\frac{1}{3}}$, где $K_\theta \equiv [\eta]_0/M^{\frac{1}{2}}$, а Φ — константа Флори, значение которой принимали равным $2,5 \cdot 10^{21}$ [9].

В таблице приведены как исходные значения K_θ (для каучука СКН-40 это значение публикуется впервые), так и результаты последующих расчетов. Введение поправки на полидисперсность фракций при этом не было необходимым, так как по типу среднего молекулярный вес, получаемый в наших опытах, близок к средневязкостному [10]. В таблице указаны также значения параметров цепей для соответствующих гомополимеров, рассчитанные на основании литературных данных, либо непосредственно заимствованные из цитируемых работ. В случае эмульсионного полибутадиена в основу расчета положены полученные Поллоком и др. [11] результаты измерений M и $[\eta]_0$ фракций полимера в θ -растворителе. Сведения о микроструктуре звеньев были взяты из работы [12]. Эти исходные данные относятся к образцам, синтезированным при 5 и 50°. Значения параметров цепи, рассчитанные для обоих типов образцов, были затем усреднены, полученные усредненные величины приведены в таблице. Так как молекулярный вес в работе [11] определен осмотическим методом, то при расчете была введена вероятная поправка на полидисперсность.

Полиакрилонитрил был исследован неоднократно, причем дважды в θ -растворителях. Наиболее надежные данные получены Камиде и сотр. [13], производившими измерения $[\eta]_0$ -фракций в θ -смеси, в которой полиакрилонитрил не проявляет склонности к агрегации или кристаллизации. По их данным и произведены соответствующие расчеты с использованием принятых в настоящей работе значений Φ и $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P)^{\frac{1}{2}}$.

В случае полистирола значения $(\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/M)^{\frac{1}{2}}$, $(\bar{h}_0^2/M)^{\frac{1}{2}}$ и σ взяты из статьи Курата и Штокмайера [2].

Приведенные в таблице данные свидетельствуют о том, что невозмущенные удельные размеры макромолекул бутадиенитрильного сополимера зависят от его состава немонотонно (рис. 3). При увеличении содержания звеньев акрилонитрила в цепи они сначала несколько убывают, а затем начинают возрастать. Поскольку молекулярные веса сомономеров практически одинаковы, то аналогичную зависимость от состава цепи будет иметь и величина $(\bar{h}_0^2/P)^{\frac{1}{2}}$. При малом относительном количестве

звеньев акрилонитрила в сополимере в изменении размеров макромолекул главную роль, по-видимому, играет уменьшение величины $(\bar{h}_{\text{св.бр}}^2/M)^{1/2}$, которая определяется структурой лишь основной цепи. При большом их содержании сильное растягивание нитрильных групп, приводящее к значительному уменьшению гибкости цепи, перекрывает влияние упомянутого выше эффекта, вследствие чего размеры макромолекул начинают возрастать. График зависимости параметра σ , характеризующего гибкость цепей, от состава сополимера приведен на рис. 3, б.

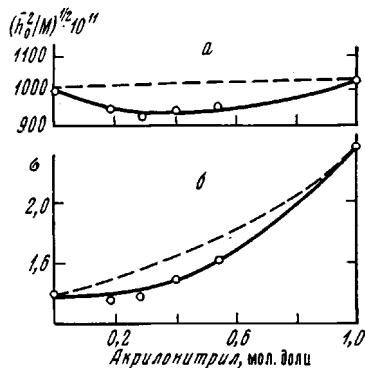


Рис. 3. Зависимость $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ (а) и фактора гибкости σ (б) макромолекул сополимера бутадиена и акрилонитрила от состава цепи
Точки и сплошная линия — экспериментальные значения, пунктир — значения, рассчитанные по уравнениям (4) и (5)

Следует заметить, что при использовании различных θ -растворителей для сополимеров различного состава, включая и гомополимеры, возникает определенная неоднозначность в трактовке экспериментально наблюдаемой зависимости невозмущенных размеров от состава цепи, так как величина $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ сама по себе может зависеть от природы растворителя. Однако в случае СКН это обстоятельство не играет существенной роли. Действительно, значение K_θ было получено нами для каучука СКН-26 в нескольких смешанных θ -растворителях различной природы [3]. Сколько-нибудь существенного влияния типа θ -смеси не наблюдали. Для СКН-54 эта величина была определена нами также по результатам измерения $[\eta]$ в хорошем растворителе — метилэтилкетоне с последующей их обработкой по методу Штокмайера — Фиксмана [14]. Полученное значение K_θ равно $2.2 \cdot 10^{-3}$, т. е. хорошо согласуется с приведенным в таблице для этого сополимера в θ -смеси.

В случае сополимера бутадиена со стиролом значение $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ существенно убывает с увеличением доли звеньев стирола в макромолекулах (таблица). В основном это обусловлено различием величин молекулярного веса сомономеров. Поэтому для этого сополимера целесообразнее рассматривать не $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$, а $(\bar{h}_0^2/P)^{1/2}$. Как следует из таблицы, эта величина слабо зависит от состава цепи.

Выше было показано, что средний квадрат размеров модельной цепи, характеризующейся полной свободой вращения вокруг простых связей, в случае диенвинильных соединений является аддитивной величиной. Представлялось интересным выяснить, будет ли эта аддитивность сохраняться при переходе к реальным цепям, т. е. будет ли для невозмущенных размеров макромолекул сополимера выполняться уравнение, аналогичное уравнению (3).

Штокмайер и сотр. первыми предложили для описания сополимеров такое уравнение аддитивности, обычно записываемое в виде [15]

$$\frac{\bar{h}_0^2}{M} = w_A \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)_A + w_B \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)_B, \quad (4)$$

где w_A и w_B — вес. доли компонентов в сополимере.

Переходя в этом уравнении от \bar{h}_0^2/M и w к \bar{h}_0^2/P и x и решая его совместно с уравнением (3), получим для фактора гибкости σ диенвинильных соединений следующее соотношение:

$$\sigma^2 = y_A \sigma_A^2 + y_B \sigma_B^2, \quad (5)$$

где σ_A и σ_B относятся к гомополимерам,

$$y_A = \frac{x_A}{x_A + (1 - x_A) \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_B / \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_A},$$

$$y_B = \frac{x_B}{x_B + (1 + x_B) \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_A / \left(\frac{\bar{h}_{\text{св.вр}}^2}{P} \right)_B},$$

причем $y_A + y_B = 1$.

Отметим, для сравнения, что в том случае, когда значения $\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P$ гомополимеров равны, уравнение (5) принимает вид

$$\sigma^2 = x_A \sigma_A^2 + x_B \sigma_B^2 \quad (6)$$

Последнее соотношение может быть получено также непосредственно из уравнения (4).

Принципиальное различие между функцией $\sigma(x_B)$ (либо $\sigma(x_A)$), определяемой по уравнению (6), и этой же функцией, определяемой по уравнению (5), заключается в том, что в первом случае вторая производная этой функции всегда отрицательна, т. е. график ее направлен вогнутостью вверх, во втором же случае вторая производная всегда положительна, соответственно график функции направлен вогнутостью вниз.

Графики зависимости от состава цепи величин $(\bar{h}_0^2/M)^{1/2}$ и σ , рассчитанных для сополимера СКН на основе уравнений (4) и (5), приведены в виде пунктирных линий на рис. 3, а, б. Как следует из этих рисунков, экспериментальные значения указанных параметров меньше рассчитанных, т. е., в отличие от величины $\bar{h}_{\text{св.вр}}^2/P$, квадрат невозмущенных характеристических размеров реальной цепи не удовлетворяет уравнению аддитивности.

Согласно литературным данным, большие или меньшие отклонения от уравнения (4) являются скорее правилом, чем исключением. Например, Номура и Ивашидо пришли к выводу, что в случае сополимера стирола и метилакрилата существует экстраблизкодействие между разнородными звеньями цепи, приводящее к завышению значений \bar{h}_0^2/M по сравнению с теми, которые должны следовать из уравнения (4) [16]. К аналогичному выводу пришли и некоторые другие исследователи [17, 18]. Напротив, некоторые стереорегулярные полипептидные сополимеры характеризуются меньшими размерами, чем это можно ожидать на основании уравнения (4) [19].

В самом общем случае можно выделить две основные причины такого расхождения между непосредственно измеренными значениями \bar{h}_0^2/M и σ и рассчитанными по уравнениям (4), (5) или (6).

Во-первых, внутреннее вращение в данном мономерном звене в общем случае будет зависеть от того, является ли соседнее звено таким же по природе, или оно принадлежит другому сомономеру. Иными словами, углы и потенциальная энергия внутреннего вращения в мономерном звене данного типа в цепях гомополимеров и сополимеров могут не совпадать. При этом целесообразно рассмотреть отдельно влияние на заторможенность вращения взаимодействий первого порядка, т. е. взаимодействий валентно не связанных атомов и атомных групп, присоединенных к двум соседним атомам главной цепи, и взаимодействий более высоких поряд-

ков, т. е. взаимодействий атомов и атомных групп, разделенных двумя и более связями главной цепи. Так как присоединение мономерных звеньев как в гомополимерах, так и в сополимерах идет преимущественно в положении «голова к хвосту», то непосредственные стыки между мономерными звеньями, образованные одной валентной связью, будут одинаковы как в смеси гомополимеров, так и в сополимерных цепях; следовательно, взаимодействия первого порядка не будут меняться при переходе от гомополимеров к сополимеру. В то же время взаимодействия более высоких порядков при таком переходе будут претерпевать большие или меньшие изменения, величина которых зависит от конкретной природы боковых привесков. Таким образом, одна из важнейших причин возможного отклонения экспериментальных значений \bar{h}_0^2/M и σ от рассчитываемых по уравнениям (4), (5) или (6) заключена в наличии корреляции внутренних вращений вокруг соседних и более удаленных по цепи связей, точнее в изменении при переходе от гомополимеров к соответствующему сополимеру численных значений параметров, характеризующих эту корреляцию. Если существенную роль играют присоединения мономерных звеньев в положении «голова к голове», то следует учитывать и изменение взаимодействий первого порядка.

Для статистических сополимеров, мономерные звенья которых содержат асимметричные привески, возможно отклонение от уравнения (4) даже в том случае, когда внутренние вращения в мономерных звеньях не меняются при переходе от гомополимеров к сополимеру. Размеры цепей таких сополимеров зависят от последовательности чередования мономерных звеньев, так как существует направление преимущественного поворота вокруг данной связи, определяемое тем, что в *d*-или в *l*-положении расположены массивные привески. Если наиболее вероятному поворотному изомеру одного из сомономеров соответствуют правые повороты боковых групп, а второго — левые, то размеры цепи сополимера будут заметно меньше рассчитанных по уравнению (4). Именно такой случай рассмотрен теоретически и экспериментально в цитированной выше работе Миллера, Брэнта и Флори [19]. Корреляция правых и левых поворотов, автоматически возникающая в ряде случаев при переходе от гомополимеров с асимметричными привесками к соответствующим сополимерам, является второй возможной причиной отклонений от уравнения (4).

Из изложенного следует, что в частном случае сополимера, в цепях которого привески *i*, следовательно, потенциал внутреннего вращения симметричны, а сами вращения независимы, отклонения от уравнения (4) могут не иметь места. Косвенным подтверждением этого является следующее. Известно, что для цепи, состоящей из двух чередующихся типов связей, которые характеризуются различными значениями среднего косинуса угла поворота $\cos \varphi_1$ и $\cos \varphi_2$, а значения $\sin \varphi_1$ и $\sin \varphi_2$ равны нулю, при условии независимости вращений справедливо соотношение [20]

$$\sigma^2 = \frac{1 - \cos \varphi_1 \cos \varphi_2}{(1 - \cos \varphi_1)(1 - \cos \varphi_2)}$$

Легко видеть, что оно приводится к уравнению (6) со значениями $x_A = x_B = 1/2$, $\sigma_A^2 = (1 - \cos \varphi_1)/(1 + \cos \varphi_1)$, $\sigma_B^2 = (1 - \cos \varphi_2)/(1 + \cos \varphi_2)$.

Рассмотрим конкретные условия внутреннего вращения в молекулах СКН и соответствующих гомополимеров. Причины малой заторможенности внутреннего вращения вокруг простых связей в полибутадиене достаточно хорошо изучены, и мы не будем на них останавливаться. Отметим только, что в цепях эмульсионного полимера, состоящего в основном из *транс*-изомеров, корреляцией между внутренними вращениями в соседних мономерных единицах можно пренебречь [1]. В отличие от полибута-

диена, полиакрилонитрил характеризуется довольно большим значением фактора σ . Заторможенность вращения в его макромолекулах обусловлена не только взаимодействием между водородными атомами и нитрильными группами, присоединенными к двум соседним углеродным атомам, но и совместным стерическим и электростатическим взаимодействием нитрильных групп между собой. Как показали Кригбаум и Токита [21], не существует ни одного состояния поворота вокруг С—С-связей, которому соответствовало бы притяжение между диполями соседних нитрильных групп. Напротив, большому числу поворотных изомеров, допустимых с точки зрения стерических взаимодействий, соответствует значительное электростатическое отталкивание даже в средах с высокой диэлектрической постоянной. Таким образом, корреляция внутренних вращений в этом полимере играет существенную роль.

Переходя к рассмотрению экспериментальных результатов по сополимеру бутадиена и акрилонитрила, надо учесть следующее. Согласно кинетическим данным, произведение относительных констант сополимеризации этих мономеров не превышает 0,1 [22], т. е. в соответствии с классической теорией радикальной сополимеризации звенья бутадиена и акрилонитрила в макромолекулах СКН должны иметь тенденцию к чередованию. Это означает, что вероятность соседнего расположения двух звеньев акрилонитрила становится достаточно большой лишь в том случае, если содержание этих звеньев превышает 40—50%. Действительно, считая применимым к этому сополимеру расчет Майо [23], можно показать, что вероятность соседнего расположения двух и более звеньев акрилонитрила равна 5,12 и 30% для каучуков СКН-26, СКН-40 и СКН-54 соответственно. Кроме того, сравнительно длинные звенья 1,4-бутадиена раздвигают соседние по цепи нитрильные группы на значительные расстояния. Так, в молекуле полиакрилонитрила два атома углерода, к которым присоединены соседние нитрильные группы, разделены в среднем лишь одним углеродным атомом, а в сополимере, содержащем 50% звеньев акрилонитрила, они разделены уже примерно пятью атомами. По указанным причинам стерическое и электростатическое отталкивание нитрильных групп, обуславливающее в большой степени заторможенность вращения в звеньях полиакрилонитрила, практически не играет роли в случае сополимера СКН даже с заметным содержанием звеньев акрилонитрила. В основном именно вследствие этого фактическое значение σ оказывается для макромолекул СКН меньшим, чем рассчитанное по уравнению (5).

Недостаточность данных для сополимера бутадиена со стиролом не позволяет строго проследить за изменением параметра σ в зависимости от состава цепи. Этот сополимер отличается от бутадиенакрилонитрильного в двух отношениях. Во-первых, для него наиболее вероятно не чередование, а статистическое распределение разнородных звеньев, вследствие чего отклонение от уравнений (4) и (5) может быть выражено менее резко. Во-вторых, заторможенность вращения в его макромолекулах при любом соотношении компонентов обусловлена по существу лишь стерическим взаимодействием. Тем не менее общий характер зависимости σ от состава сополимеров, по-видимому, является близким для обоих сополимеров.

Выводы

1. Определены значения характеристических размеров макромолекул при условии свободного вращения, невозмущенных размеров и фактора заторможенности внутреннего вращения для статистических сополимеров бутадиена и акрилонитрила различного состава и сополимера бутадиена со стиролом.

2. Установлено, что для диенвニильных сополимеров зависимость от состава макромолекул среднего квадрата расстояния между концами цепи со свободным внутренним вращением, отнесенного к степени полимери-

зации, с достаточной степенью точности описывается уравнением аддитивности.

3. Аналогичная зависимость для невозмущенных размеров не подчиняется уравнению аддитивности, а фактическая гибкость макромолекул сополимеров оказывается больше расчетной.

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

Поступила в редакцию
10 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
2. M. Kugata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.
3. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., A11, 400, 1969.
4. И. Я. Поддубный, А. В. Подалинский, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 8, 1556, 1966.
5. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, М. И. Мосевицкий, А. В. Подалинский, Высокомолек. соед., 5, 1042, 1963.
6. I. H. Markowitz, J. Chem. Phys., 20, 868, 1952.
7. H. Hoffmann, Rubber Chem. and Technol., 37, 107, 1964.
8. Синтетический каучук, под ред. Г. Уитби, Госхимиздат, 1957.
9. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
10. G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., 12, 61, 1954; Z. phys. Chem., 4, 335, 1955.
11. D. J. Pollock, L. J. Eliash, T. W. DeWitt, J. Polymer Sci., 15, 335, 1955.
12. W. S. Bahary, D. I. Sapper, J. H. Lane, Rubber Chem. and Technol., 40, 1529, 1967.
13. K. Kamide, K. Fujii, H. Kobayashi, Makromolek. Chem., 117, 190, 1969.
14. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
15. W. H. Stockmayer, M. Fixman, L. Moore, B. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
16. H. Nomura, I. Iwachido, International Symposium of Makromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966, № 6, 7.
17. H. Inagaki, Y. Murakami, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univers., 45, 132, 1967.
18. T. Kotaka, Y. Murakami, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 72, 829, 1968.
19. W. G. Miller, B. A. Brant, P. J. Flory, J. Molec. Biol., 23, 67, 1967.
20. М. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Успехи физ. н., 49, 501, 1953.
21. W. A. Krigbaum, N. Tokita, J. Polymer Sci., 43, 467, 1960.
22. Т. А. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
23. Ф. Майо, Химия и технол. полимеров, 1967, № 5, 3.

UNPERTURBED DIMENSIONS AND FLEXIBILITY OF MACROMOLECULES OF RANDOM COPOLYMERS OF BUTADIENE WITH ACRYLONITRILE AND WITH STYRENE

I. Ya. Poddubnyi, A. V. Podalinskii

Summary

The unperturbed dimensions and the conformation parameter σ of macromolecules of random copolymers of butadiene with acrylonitrile and with styrene have been calculated for θ -solvents using the Kuhn — Houwink — Mark equations. Whereas the mean square of the chain end-to-end distance for the case of free internal rotation depends on the composition of diene-vinyl copolymers in accordance with the additivity equation, the same dependence for unperturbed dimensions does not obey this equation and the actual flexibility of macromolecules of the copolymers studied proves to be greater than the calculated one. The main reason of this discrepancy is the weak interaction of nitrile and phenyl groups in respective copolymers as compared to their interaction in homopolymers-polyacrylonitrile and polystyrene.
