

При механодиспергировании аналогичной смолы с низкой степенью отверждения в первые пять минут происходит связывание линейных компонентов полиэфира и уменьшение выхода растворимых продуктов (рис. 1, б), что обусловлено взаимодействием макрорадикалов деструктируемой сетки и двойных связей линейных компонентов полиэфира. При дальнейшем диспергировании начинает превалировать общий эффект деструкции, и растворимость полиэфира вновь повышается.

Московский технологический  
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию  
31 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.
2. А. Я. Дринберг, В. В. Жебровский, Ж. прикл. химии, 13, 114, 1940.
3. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Гетероцепочные полиэфиры, Изд-во АН СССР, 1958.
4. Н. Н. Кваша, Г. В. Коновалова, Волокна из синтетических полимеров, «Химия», 1970.
5. И. П. Лосев, О. Г. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1962.
6. В. Д. Безуглый, Полярография в химии и технологии полимеров, «Химия», 1968.

УДК 541.64 : 547 (538.141 + 391.3) : 539

#### ВЯЗКОСТЬ, ДИФФУЗИЯ И СВЕТОРАССЕЯНИЕ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

*С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, Н. В. Дувакина,  
Н. Г. Марина, В. П. Будтов, Н. Х. Минченкова,  
А. М. Шакирова*

Сополимеры стирола с метакриловой кислотой (МАК) интересны с точки зрения проявления свойств дифильных сополимеров, сочетающих в макромолекулах мономерные звенья различной химической природы. В данной работе приведены результаты исследования температурной зависимости  $[\eta]$ , соотношения между  $[\eta]$ , диффузией и молекулярными весами фракций, определены также некоторые термодинамические характеристики сополимера.

Сополимер стирола с МАК (8 : 2) получали при низких значениях конверсии (до 10%), используя известные значения констант сополимеризации [1], при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (0,01 % от веса мономерной смеси). Полученный сополимер осаждали петролейным эфиром, промывали на фильтре осадителем и сушили в вакууме при 60°. Сополимер фракционировали осаждением смесью этанол — диоксан (8 : 1) из 1%-ного раствора в диоксане при 20°. Содержание карбоксильных групп определяли по данным элементного анализа на углерод и кислород. Среднее содержание МАК во фракциях составляло 20,2 ± ± 1,4%,  $M_w/M_n = 1,2$ . Вязкость измеряли в вискозиметрах с висячим уровнем [2] в перегнанном диоксане при 20, 30, 40 и 50° с точностью терmostатирования ± 0,05°.  $[\eta]$  и константу Хаггинса  $K$  определяли методом двойной экстраполяции  $\eta_{ud}/c$  [3] и  $\ln \eta_{rot}/c$  [4] к нулевой концентрации  $c$ . Рассеяние света измеряли на фотоэлектрическом приборе светорассеяния марки ФПС-2М при 20 ± 0,1° в естественном свете с длиной волны 5461 Å в диоксане. Молекулярные веса  $M_w$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  фракций вычислили по методу Зимма [5]. Коэффициент поступательной диффузии  $D$  фракций сополимера определяли в диоксане при 20° (точность

ермостатирования  $\pm 0,001^\circ$ ) на поляризационном диффузометре системы Цветкова [6]. Полученные интерференционные кривые обрабатывали в соответствии с методом площадей и максимальных ординат. Из рис. 1 видно, что наблюдается сложная зависимость  $D(c)$ , однако в области  $c < 0,06 \text{ г/дл}$  в пределах погрешности зависимость  $D$  от  $c$  отсутствует. Полученные данные позволяют в качестве экстраполяционных значений  $D_0$  использовать величины  $D$ , полученные при  $c = 0,03 \text{ г/дл}$ .

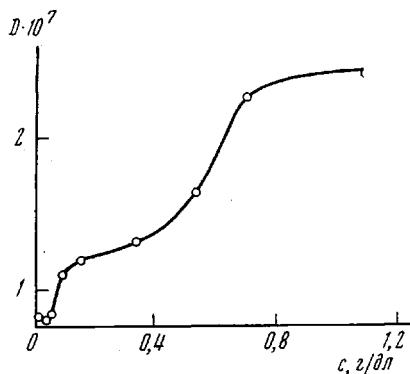


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $D$  для фракции 5 сополимера

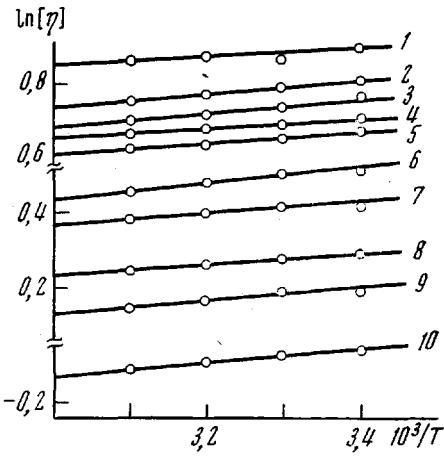


Рис. 2. Температурная зависимость  $[\eta]$  сополимера. Цифры у кривых — номера фракций

В таблице представлены результаты непосредственных измерений и вычислений ряда гидродинамических характеристик сополимера в диоксане. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что наблюдается лишь слабая зависимость  $[\eta]$  от температуры, что позволяет сделать предположение о том, что этот растворитель — хороший. Значения  $A_2$  и ход зависимости  $D(c)$  также подтверждают высказанное предположение [6]. Величины  $K$  оказались не зависящими ни от молекулярного веса, ни от температуры и характеризовались средним значением 0,29, обычным для растворов полимеров в хорошем растворителе.

Экспериментальные зависимости  $[\eta]$  и  $D$  от  $M$  (рис. 3) описываются уравнениями:  $[\eta]_{20^\circ} = 8,34 \cdot 10^{-4} M^{0,58}$ ;  $[\eta]_{30^\circ} = 10,47 \cdot 10^{-4} M^{0,56}$ ;  $[\eta]_{40^\circ} = 9,42 \cdot 10^{-4} M^{0,57}$ ;  $[\eta]_{50^\circ} = 8,81 \cdot 10^{-4} M^{0,56}$ ;  $D_0 = 1,26 \cdot 10^{-4} M^{-0,54}$  при  $20^\circ$ . Видно, что значения экспоненты мало зависят от температуры и показатель степени  $a > 0,5$ , что свидетельствует о неидеальности раствора. Таким образом, полученные зависимости  $[\eta] = K_\eta M^a$  и  $D_0 = K_D \cdot M^{-b}$ , а также

#### Гидродинамические характеристики фракций сополимера стирола с МАК

Фракция, №	$M_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta], \text{дл/г, } 20^\circ$	$D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек (20}^\circ\text{)}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3\text{моль/г}^2$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{ эрг/град}$
1	1,256	2,44	—	1,2	—
2	1,017	2,22	0,73	1,8	3,8
3	0,913	2,16	—	2,0	—
4	0,891	1,99	0,87	2,2	4,2
5	0,856	1,94	0,82	—	3,9
6	0,691	1,71	0,91	—	3,9
7	0,602	1,66	0,96	2,7	3,9
8	0,561	1,54	1,08	2,8	4,1
9	0,384	1,33	1,18	2,9	3,8
10	0,355	1,19	—	3,0	—
11	0,230	0,93	1,56	2,9	3,7

соответствие экспонент этих зависимостей ( $b = (a + 1)/3$ ) характерны для гибких гауссовых цепей [6]. Среднее значение гидродинамического параметра  $A_0 = D\eta_0 T^{-1} (M[\eta])^{1/2} = (3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$  эрг/град близко к величинам  $A_0$  для гауссовых клубков с сильным гидродинамическим взаимодействием [6]. Известно, что характеристиками гибкости макрополимеров являются значения параметра жесткости  $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св}}^2)^{1/2}$  и число мономерных единиц  $S$ , входящих в сегмент Куна. Для определения невозмущенных

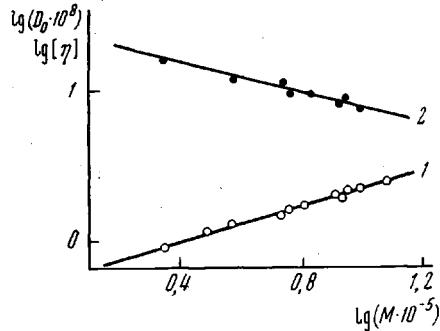


Рис. 3. Зависимость  $\lg [\eta]$  (1) и  $\lg D$  (2) от  $\lg M$  для фракции сополимера стирола с МАК в диоксане

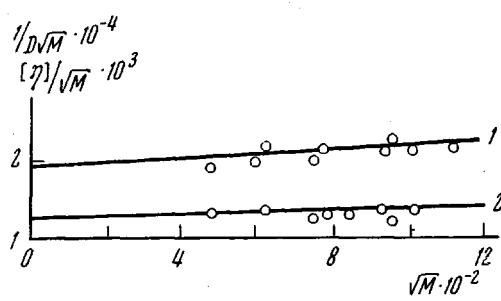


Рис. 4. Зависимость  $[\eta]/\sqrt{M}$  (1) и  $1/D\sqrt{M}$  (2) от  $\sqrt{M}$  для фракций сополимера в диоксане

размеров макромолекул из гидродинамических данных использовали теории [7, 8]. Соответствующие построения представлены на рис. 4, где прямая 1 представляет зависимость  $[\eta]/\sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$ , а прямая 2 —  $1/D\sqrt{M}$  от  $\sqrt{M}$ ; проведенные расчеты показали, что среднее значение  $\sigma$  из результатов светорассеяния составляет 2,80, а из данных диффузии — 2,50. Величина сегмента Куна  $A'$  из данных светорассеяния оказалась равной 31,5, 32,0, 31,4, 30,8 Å для 20, 30, 40, 50° соответственно, а из диффузионных данных — 27,8 Å. Видно, что значения  $A'$  мало зависят от температуры. Значение  $S$  как среднее из данных диффузии и светорассеяния равно  $12 \pm 1$ . Большие значения  $\sigma$  и  $S$  для сополимера по сравнению с полистиролом (для полистирола  $\sigma = 2,30$  и  $S = 7,9$  [6]) свидетельствуют о несколько повышенной жесткости макромолекул при введении в полистирол звеньев МАК, однако цепи сополимера остаются гауссовыми.

Институт химии  
Башкирского филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Х. Славницкая, Докл. АН СССР, 145, 822, 1962.
2. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
3. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
4. D. J. Mead, R. M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., 64, 277, 1942.
5. B. N. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1099, 1948.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
7. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
8. В. Н. Цветков, Д. Харди, И. Н. Штеникова, Е. В. Корнеева, Г. Ф. Пирогова, К. Нитрай, Высокомолек. соед., A11, 349, 1969.