

УДК 541.64 : 539.199 : 547(538.141+39)

**РАВНОВЕСНАЯ ГИБКОСТЬ И ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ  
СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
И СТИРОЛА**

*Сказка В. С., Магарик С. Я., Павлов Г. М.,  
Роут Х., Тарасова Г. В.*

Методами характеристической вязкости и динамического двойного лучепреломления определена гибкость макромолекул статистического сополимера метилметакрилата со стиролом. Ее зависимость от состава сополимеров значительно отличается от предсказываемой теоретически. Это указывает на наличие дополнительного близкодействия в сополимерах, которое тем больше, чем больше число гетероконтактов в них.

Как известно [1], большинство полимерных пар несовместимы друг с другом, что проявляется в спонтанном расслоении на две фазы первоначально перемешанных до однородности растворов этих гомополимеров. Возникает вопрос, как влияет эта несовместимость на свойства макромолекул сополимеров, где различные по своей природе отрезки полимерных цепей соединены между собой химической связью. В особенности такое влияние должно проявляться в статистических сополимерах, где велико число контактов разнородных участков.

Наиболее известное из ранних исследований макромолекул статистических сополимеров выполнено Штокмайером с сотр. [2]. Авторы пришли к выводу об аддитивности равновесной гибкости макромолекул при изменении состава сополимера. При этом в качестве отсчетных величин использовали значения, характеризующие гибкость исходных гомополимеров — ПС и ПММА, полученные другими авторами в других растворителях. В последующих работах для статистических сополимеров, состоящих из компонентов винилового ряда, этот вывод либо был подтвержден [3, 4], либо отвергнут [5—12]. Причина такого расхождения, возможно, кроется в подходе к оценке гибкости макромолекул исходных гомополимеров. В качестве невозмущенных размеров последних во всех работах, кроме [12], брали значения, полученные в  $\theta$ -условиях, которые не совпадали с  $\theta$ -условиями для сополимеров. По-видимому, вообще невозможно подобрать одинаковые  $\theta$ -условия (тот же растворитель при одинаковой температуре) для сополимера и исходных гомополимеров. Так (казалось бы наиболее благоприятный случай),  $\theta$ -температура в циклогексаноле для ПММА равна  $77,6^\circ$ , для ПС —  $83,5^\circ$ , для их статистического эквимольного сополимера —  $68,6^\circ$  [13]. При этом величина  $K_0$ , входящая в известное уравнение Марка — Куна

$$[\eta]_0 = K_0 M^{1/2}, \quad (1)$$

для ПС равна  $5 \cdot 10^{-2}$  [14], тогда как почти во всех других  $\theta$ -растворителях она равна  $8 \cdot 10^{-2}$  [15]. Именно с последней величиной проводили сравнение значений  $K_0$  для статистических сополимеров, включающих стирольный компонент.

Мы полагаем, что наиболее реально сравнивать меры гибкости сополимера и его исходных гомополимеров, относящиеся к одному растворителю при одной температуре. В таком случае, для исключения объемных эффек-

тов приходится для каждого из объектов определять физическую характеристику, связанную с размерами макромолекулы (например, характеристическую вязкость  $[\eta]$ ), для нескольких фракций гомологического ряда. Для однозначного определения невозмущенных размеров макромолекул желательнее пользоваться экстраполяционными формулами, основанными на точном выражении для коэффициента набухания, т. е. работать в области малых объемных эффектов. Для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе это соответствует области молекулярных масс  $M$  в интервале  $20 \cdot 10^3 < M < 300 \cdot 10^3$ . В настоящей работе такие измерения выполнены в бромформе для ПММА, ПС и их эквимольного статистического сополимера. Кроме того, методом динамического двойного лучепреломления изучена зависимость оптической анизотропии статистического сегмента  $\Delta\alpha$  от состава сополимера.

ПММА, ПС и их статистические сополимеры получали радикальной полимеризацией в блоке в присутствии перекиси бензоила. Нефракционированные образцы пересаждали дважды. Фракции получали дробным осаждением метанолом из растворов в бензоле. В каждом случае получали не менее 12 фракций, так что полидисперсность

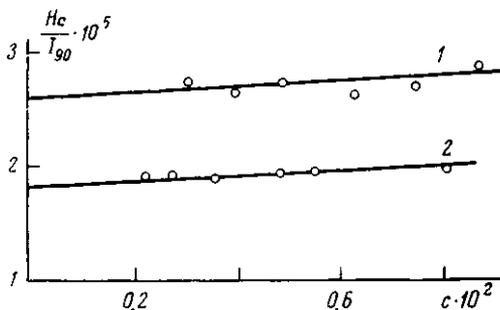


Рис. 1. Зависимость величины  $Hc/I_{90}$  от концентрации для двух фракций эквимольного статистического сополимера в бутилацетате с  $M_w \cdot 10^3 = 50$  (1) и 35 (2)

фракций по массе невелика. Мольную долю стирола в сополимере  $x$  определяли по содержанию метоксильных групп. Молекулярные массы  $M_w$  определяли методом светорассеяния на фотоэлектрическом приборе ФПС-3 в вертикально-поляризованном свете с длиной волны 436 м. Так как для исследованных фракций асимметрия светорассеяния практически отсутствовала, то избыточную интенсивность рассеяния  $I$  измеряли только под углом  $90^\circ$ . На рис. 1 приведен типичный пример экспериментальной зависимости величины  $Hc/I_{90}$  от концентрации  $c$ . При определении оптической постоянной раствора  $H$  использовали значения инкрементов показателя преломления в бутилацетате  $(dn/dc)_1 = 0,099$  для ПММА и  $(dn/dc)_2 = 0,190$  для ПС, полученные с помощью поляризационного диффузомера [16]; для сополимеров величины  $(dn/dc)_{1,2}$  рассчитывали по аддитивной схеме

$$(dn/dc)_{1,2} = (dn/dc)_1(1-x) + (dn/dc)_2x \quad (2)$$

Достаточно большие величины  $(dn/dc)$  позволили надежно определить истинные значения  $M_w$ , избегая искажений вследствие возможной композиционной неоднородности сополимеров [16]. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  в бромформе измеряли в капиллярном вискозиметре со временем течения растворителя 56,3 сек. Динамическое двойное лучепреломление  $\Delta n$  измеряли по стандартной методике [16] в динамоопти-метре с внутренним ротором, длина которого равна 3 см. На рис. 2 приведена зависимость  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  ( $g$  — градиент скорости потока,  $\eta$  и  $\eta_0$  — вязкости раствора данной концентрации и растворителя соответственно) для растворов сополимера с  $x = 0,59$  в бромформе. Этот рисунок типичен для всех изученных образцов: в широком интервале концентраций экспериментальные точки группируются около прямой, что позволяет определить величину  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ . Все измерения проводили при температуре  $21^\circ$ .

В табл. 1 представлены характеристики изученных фракций. Небольшое различие в содержании ПС  $x$  не вносит существенных коррективов в дальнейшее рассмотрение. На рис. 3 выполнено построение  $[\eta]/M_w^{1/2}$  в зависимости от  $M_w^{1/2}$ , что согласно уравнению Штокмайера — Фиксмана [17]

$$([\eta]/M_w^{1/2}) = K_0 + 0,51\Phi B M_w^{1/2}, \quad (3)$$

позволяет определить величину коэффициента  $K_0$ , являющегося одной из возможных характеристик гибкости макромолекулярной цепи. Эти величи-

ны в бромформе:  $K_{\theta 1} = (5,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{\theta 2} = (7,2 \pm 1,3) \cdot 10^{-2}$  и  $K_{\theta 1,2} = (11 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$  для ПММА, ПС и их эквимольного сополимера соответственно. По этим значениям, принимая во всех трех случаях в качестве предельно вытянутой конформации плоскую *транс*-цепь с величиной проекции на нее мономерного звена  $\lambda = 0,252$  нм, мы вычислили длины статистического сегмента  $A$  по формуле

$$A = \left( \frac{K_{\theta}}{\Phi} \right)^{1/2} \frac{M_0}{\lambda}, \quad (4)$$

где постоянная Флори  $\Phi = 2,87 \cdot 10^{23}$ , а  $M_0$  — молекулярная масса мономерного звена. Эти длины соответственно равны:  $A_1 = 1,4 \pm 0,2$ ,  $A_2 = 1,8 \pm 0,2$  и  $A_{1,2} = 2,3 \pm 0,2$  нм.

В работах Флори с сотр. [18] был выполнен строгий расчет величины среднего квадрата расстояния между концами макромолекулы  $\bar{h}^2$  для конкретных статистических сополимеров. Существенный вывод этих расчетов —

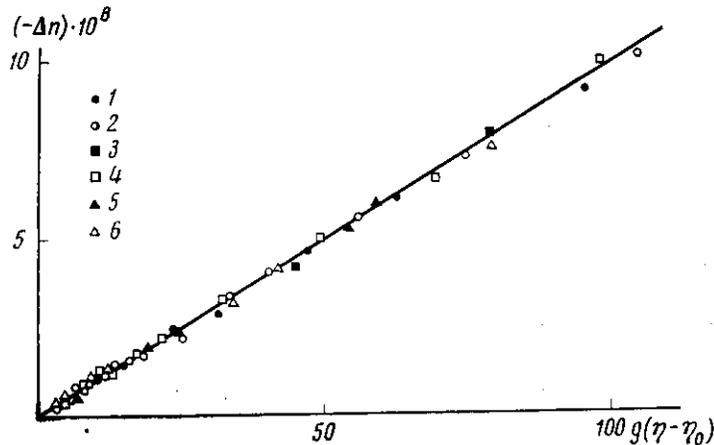


Рис. 2. Зависимость величины динамического двойного лучепреломления  $\Delta n$  от напряжения сдвига  $g(\eta - \eta_0)$  для статистического сополимера с  $x = 0,59$ . Точки отвечают концентрациям  $c \cdot 10^2 = 1,32$  (1); 1,09 (2); 0,88 (3); 0,68 (4); 0,52 (5) и 0,27 г/мл (6)

более сильный вклад более гибкой компоненты, так что (при одинаковой контурной длине  $L$  сравниваемых цепей) величина  $\bar{h}^2$  для сополимера с  $x = 0,5$  должна быть меньше полусуммы величин  $\bar{h}^2$  для соответствующих гомополимеров. Иными словами, зависимость величины статистического сегмента  $A = \bar{h}^2/L$  от  $x$  должна иметь вогнутость к оси  $x$ . Зависимость такого типа получается также для простых моделей статистических сополимеров [19, 20]. Так, полагая, что вращения в цепи независимы и описываются симметричным потенциалом, а в отдельных компонентах сополимера различен лишь средний косинус угла вращения  $\eta_i = \cos \varphi_i$ , Бирштейн получила [20] следующее выражение:

$$\bar{h}_{1,2}^2 = \bar{h}_0^2 \frac{1 + (1-x)\eta_1 + x\eta_2}{1 - (1-x)\eta_1 - x\eta_2}, \quad (5)$$

где  $\bar{h}_0^2$  — размеры цепи при свободном вращении. Легко видеть, что и в этом случае  $\bar{h}_{1,2}^2$  (при  $x = 0,5$ )  $< (\bar{h}_1^2 + \bar{h}_2^2)/2$ .

Таким образом, теряет смысл сравнение имеющихся экспериментальных данных о зависимости гибкости макромолекул статистических сополимеров от их состава с априорно предлагаемой [2, 12] аддитивной закономерностью

$$(\bar{h}^2/M)_{1,2} = (\bar{h}^2/M)_1(1-x) + (\bar{h}^2/M)_2x \quad (6)$$

Таблица 1

## Характеристика фракций гомополимеров и их эквивалентного статистического сополимера

Характеристика	ПММА					ПС					Сополимер						
	$M_w \cdot 10^{-3}$	340	290	150	65	25	220	145	80	57	44	19	475	340	220	140	50
$[\eta]$ , мл/г	116	98	62	28	15	68	54	37	23	22	13	165	138	101	61	36	28
$x$	0	0	0	0	0	1	1	1	1	1	1	0,55	0,56	0,54	0,57	0,59	0,58

Таблица 2

## Зависимость оптической анизотропии от содержания компонентов

$x$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$[\eta]$ , мл/г	$M \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_f \cdot 10^6$	$[\eta] \cdot 10^6$	$\Delta\alpha \cdot 10^{25}$	$\Delta\alpha \cdot 10^{25}$		
	бромформ						бромбензол	хлорбензол	бензол
0,00	1,2±0,2	16	39	4,1	1,9	15,6	0	3,5	3,8
0,16	-1,5±0,1	35	110	8,5	-5,2	-43,5	-3,5		
0,36	-6,1±0,2	20	52	2,3	-12,2	-81,2	-41,5		
0,48	-8,6±0,4	40	130	3,0	-34,4	-104	-61,0		
0,53	-8,9±0,5	47	160	3,2	-41,8	-107	-58,8		
0,54							-79,5	-82,7	-100
0,59	-9,9±0,4	70	270	4,8	-69,3	-118			
0,75	-12,2±0,4	91	400	2,6	-111,0	-139	-111		
1,00	-13,0±0,5	28	80	0	-36,4	-145	-130	-133	-145

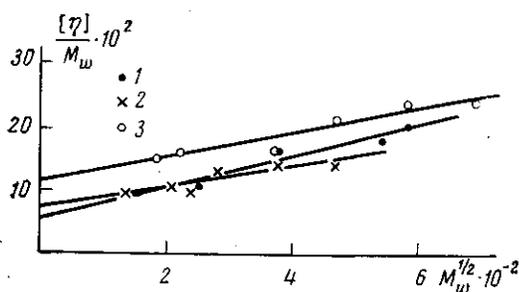


Рис. 3

Рис. 3. Построение уравнения Штокмайера – Фиксмана для ПММА (1), ПС (2) и эквимольного статистического сополимера (3)

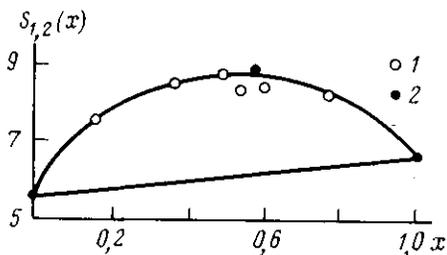


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость равновесной гибкости  $S_{1,2}$  от состава сополимера  $x$  по данным оптической анизотропии:  $S_{1,2} = (\Delta\alpha)_{1,2} / ((\Delta\alpha)_1(1-x) + (\Delta\alpha)_2x)$  (1) и по измерениям характеристической вязкости (2)

С этой точки зрения полученный нами результат  $A_{1,2}$  (при  $x=0,5$ )  $>$   $(A_1 + A_2)/2$ , так же как и все полученные ранее [3–12] (в том числе и для систем, где обнаружена линейная зависимость выражения (6)), свидетельствует о наличии дополнительных взаимодействий между разнородными компонентами, приводящих к уменьшению скелетной гибкости сополимера. Наиболее вероятной причиной таких взаимодействий следует считать несовместимость. В работе [12], где была предпринята попытка косвенным путем оценить влияние несовместимости на невозмущенные размеры макромолекул, в качестве «идеальных» (не искаженных дополнительными взаимодействиями) размеров принимали размеры, вычисленные по формуле (6). Однако последние, как показывают результаты теории (формула (5)), должны превышать истинно «идеальные» размеры статистических сополимеров. Вместе с тем представляется целесообразным сопоставление невозмущенных размеров макромолекул статистических сополимеров в разных растворителях со степенью несовместимости исходных гомополимеров в тех же растворителях.

Естественно рассматривать статистический сополимер определенного состава как некий самостоятельный «гомополимер», характеризующийся определенной мерой гибкости, способностью к растворению и т. д. Влияние растворителя на невозмущенные размеры макромолекул такого «гомополимера» может быть большим, чем в случае соответствующих гомополимеров.

Вывод о заметно меньшей скелетной гибкости статистических сополимеров по сравнению с ожидаемой подтвердился и при изучении динамического двойного лучепреломления. Измерения приведенной величины динамического двойного лучепреломления  $[n]/[\eta] = \Delta n/g(\eta - \eta_0)$  позволяют, согласно Куну, определить оптическую анизотропию статистического сегмента  $\Delta\alpha$

$$\Delta\alpha = \frac{[n]_e}{[\eta]} \frac{45kT}{4\pi} \frac{n_s}{(n_s^2 + 2)^2} \quad (7)$$

Величина  $[n]$  равна значению  $[n]_e$  только при равенстве показателей преломления полимера  $n_k$  и растворителя  $n_s$ . Другие обозначения — общепринятые:  $\rho$  — плотность полимера,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N_A$  — число Авогадро.

Величина  $\Delta\alpha$  определяется двумя факторами; числом мономерных единиц в статистическом сегменте  $S = A/\lambda$  и вкладом каждой из них, т. е. оптической анизотропией мономерного звена  $\Delta a$

$$\Delta\alpha = S\Delta a \quad (8)$$

В первом приближении можно считать, что для статистических сополимеров величина  $(\Delta\alpha)_{1,2}$  аддитивно складывается из соответствующих значений для гомополимеров [19]. Тогда экспериментальная величина  $(\Delta\alpha)_{1,2}/[(\Delta\alpha)_1(1-x) + (\Delta\alpha)_2x] = S_{1,2}(x)$  отражает характер зависимости меры гибкости от состава статистического сополимера.

По указанным выше причинам мы использовали только один растворитель. Поэтому было необходимо исключить влияние эффекта формы:  $[n]_e = [n] - [n]_f$ . Последний оценивали по формуле [16]

$$[n]_f = \frac{0,12 \cdot 10^{23} (n_s^2 + 2)^2 (n_h^2 - n_s^2)^2}{\pi (\rho N_A)^2 k T n_s^3} M \quad (9)$$

Для уменьшения  $[n]_f$  мы исследовали полимеры небольшой молекулярной массы. Для оценки  $[n]_f$  было достаточно оценить  $M$  по измерениям характеристической вязкости. Мы использовали результаты работы [24]. Применение других формул [15] мало изменило бы конечный результат, как это легко видеть из табл. 2. Впрочем, так как знаки  $[n]_e$  и  $[n]_f$  противоположны, учет вклада эффекта формы только усиливает (незначительно) отклонение от линейности зависимости  $\Delta\alpha$  от  $x$ .

На рис. 4 представлена зависимость  $S_{1,2}(x)$  от  $x$ . При вычислениях использовали значения  $S_1 = 5,6$ ,  $S_2 = 6,9$  (черные кружки на рис. 4 при  $x=0$  и  $x=1$ );  $(\Delta\alpha)_1 = -2,8 \cdot 10^{-23}$ ,  $(\Delta\alpha)_2 = -20,9 \cdot 10^{-25}$ . Черный кружок при  $x = 0,56$  отвечает значению  $S_{1,2} = 9,1$ , полученному по данным табл. 1.

Кривая рис. 4 полностью подтверждает выводы, сделанные выше при изучении невозмущенных размеров. Следует подчеркнуть, что величина оптической анизотропии  $\Delta\alpha$  не подвержена влиянию объемных эффектов [22], поэтому рис. 4 непосредственно отражает характер зависимости невозмущенных размеров макромолекул статистических сополимеров от их состава.

Неаддитивный характер зависимости оптической анизотропии от состава для статистических сополимеров ММА со стиролом был обнаружен Цветковым и Крым [23] при изучении фотоэластического эффекта. Напротив, в работе Фрисман и Бойцовой [24], где зависимость  $\Delta\alpha$  от  $x$  изучали с помощью динамического двойного лучепреломления, она оказалась аддитивной. Можно предполагать, что причиной этого явилось использование разных растворителей для сополимеров неодинакового состава. Кроме рассмотренного выше влияния растворителя на  $\Delta\alpha$  через изменение гибкости цепей, переход от одного растворителя к другому может непосредственно повлиять на величину оптической анизотропии за счет ориентации молекул растворителя вблизи полимерной матрицы [25]. Последний эффект не может быть предсказан количественно.

В работе [24] для  $x=0,3$  применяли хлорбензол, для  $x=0,5$  и  $0,7$  — бромбензол, для  $x=1$  — бромформ. Мы выполнили в связи с этим дополнительные исследования, результаты которых приведены в табл. 2. Они показывают, что в бромбензоле  $\Delta\alpha$  является аддитивной функцией  $x$ , в хлорбензоле заметно небольшое отклонение от аддитивности, а в бензоле, как и в бромформе, обнаружена явно выраженная неаддитивность зависимости оптической анизотропии от  $x$ . Очевидно, что аддитивный характер зависимости оптической анизотропии от состава должен иметь место только в случае одинаковой гибкости компонентов  $S_1 = S_2$  (формулы (5) и (8)) и при отсутствии дополнительного ближнего действия между разнородными участками сополимера. По-видимому, такие условия соблюдались в системах, изученных в работах [19, 26, 27] и не соблюдались при исследованиях систем, описанных в работах [28, 29].

## Литература

1. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
2. W. H. Stockmayer, L. D. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
3. Y. Shimura, J. Polymer Sci., 4, A-2, 423, 1966.
4. H. Matsuda, K. Yamano, H. Inagaki, J. Polymer Sci., 7, A-2, 609, 1969.
5. H. Utiyama, M. Kurata, K. Kajitani, M. Tamura, M. Sugimoto, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 6, 29, 1963.
6. A. Kotera, T. Saito, Y. Watanabe, M. Ohama, Makromolek. Chem., 87, 195, 1965.
7. H. Nomura, T. Iwachido, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo, 1966, 6-52.
8. R. B. Mohite, S. Gundiah, S. L. Kapur, Makromolek. Chem., 108, 52, 1967.
9. Y. Shimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 273, 1967.
10. T. Kotaka, Y. Murakami, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 72, 829, 1968.
11. K. Karunakaran, M. Santappa, J. Polymer Sci., 6, A-2, 713, 1968.
12. A. Dondos, H. Benoit, Makromolek. Chem., 118, 165, 1968.
13. D. Froelich, H. Benoit, Makromolek. Chem., 92, 224, 1966.
14. G. V. Shulz, H. Bauman, Makromolek. Chem., 60, 120, 1963.
15. Polymer Handbook, Ed. I. Brandrup, E. H. Immergut, N. Y., 1975.
16. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
17. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
18. P. Flory, Statistical mechanics of chain molecules, N. Y., 1969.
19. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
20. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., A14, 2616, 1972.
21. В. Г. Баранов, С. Я. Магарик, Высокомолек. соед., 5, 1072, 1963.
22. В. Н. Цветков, В. Г. Бычкова, С. М. Савон, И. Н. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
23. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник Ленинградского ун-та, серия физ. и хим., 1956, № 16, 5.
24. Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Вестник Ленинградского ун-та, серия физич. и химич., 1959, № 4, 26.
25. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963.
26. В. Н. Цветков, Л. Н. Верховина, Ж. техн. физики, 28, 273, 1958.
27. С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 835, 1959.
28. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Л. И. Годунова, Т. В. Шереметева, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967.
29. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, Е. В. Корнеева, Г. И. Охрименко, Н. А. Михайлова, А. А. Багурин, Ю. Б. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A15, 2570, 1973.

## EQUILIBRIUM FLEXIBILITY AND OPTICAL ANISOTROPY OF RANDOM METHYLMETHACRYLATE-STYRENE COPOLYMERS

Skazka V. S., Magarik S. Ya., Pavlov G. M., Rooth H., Tarasova G. V.

### Summary

The flexibility of macromolecules of the random methacrylate-styrene copolymer was determined by the intrinsic viscosity and the dynamical birefringence techniques. Its dependence on copolymer composition differs from the theoretically predicted one. This indicates the additional immediate interaction in copolymers, increasing with increase of the heterocontacts number.