

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541(64+24):547(538.141+39)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА
С АКРИЛОНИТРИЛОМ ПО ДВУМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

*Платонов М. П., Ганичев С. И., Беляев В. М.,
Френкель С. Я.*

Предлагается метод оценки полидисперсности статистических сополимеров стирола с акрилонитрилом по двум экспериментально определяемым параметрам – предельному числу вязкости $[\eta]$ и индексу смачивания γ . На основании данных, полученных на фракциях, определена экспериментальная зависимость $[\eta]-\gamma$, а для пяти модельных видов распределения по $[\eta]$: (в том числе экспериментальном) проведен соответствующий расчет параметров $[\eta]$ и γ полидисперсных образцов сополимеров. Построена nomограмма, пользуясь которой можно количественно оценивать полидисперсность по показателям $[\eta]$ и γ . Предлагаемый метод является надежным и достаточно простым (по сравнению с оценкой ММР другими методами) и может быть рекомендован для анализа полидисперсности сополимеров.

Полидисперсность сополимеров по молекулярной массе (при постоянстве состава) оказывает определяющее влияние на многие физико-механические и реологические свойства готового продукта [1].

Существует несколько способов оценки параметра полидисперсности (фракционирование, эксклюзионная хроматография, седиментация), каждый из которых является достаточно сложным по технике измерения и длительным при обработке результатов экспериментов. Данная работа предлагает использовать для этой же цели два показателя – предельное число вязкости $[\eta]$ и индекс смачивания γ [2] – и обосновывает новый способ количественной оценки полидисперсности.

Опыты проводили на образцах статистических сополимеров стирола с акрилонитрилом, полученных методом полимеризации в массе и в осадителе – *n*-гептане [3] (концентрация инициатора ДАК 0,0125 моль/л, температура 50°, степень превращения варьировали от 5 до 70%). Образец, полученный методом осадительной полимеризации, фракционировали дробным осаждением в системе метиленхлорид (растворитель) – метanol (осадитель), которая делит сополимер по молекулярным массам. Химический состав исходных образцов и фракций определяли по содержанию азота методом Кельдаля. Для определения характеристики растекания исследуемые образцы сополимеров готовили в виде цилиндров диаметром d_0 и высотой h_0 по 3 мм, устанавливали на горизонтальную стандартную подложку и выдерживали в камере при заданной температуре. Количественной мерой способности полимера к растеканию служил индекс смачивания $\gamma=d/d_0$, где d – диаметр полимерной капли расплава весом 20 мг [4]. Опыты проводили при температуре 300° в атмосфере аргона в течение 15 мин. В качестве подложки использовали стекло для микропрепараторов.

Значения Δw , \bar{x} , $[\eta]$ и γ для фракций сополимера стирола с акрилонитрилом

Фракция, №	Δw	\bar{x} , вес. %	$(MЭK^*, 30^\circ)$, $\frac{[\eta]}{d_{1/2}}$	γ	Фракция, №	Δw	\bar{x} , вес. %	$(MЭK^*, 30^\circ)$, $\frac{[\eta]}{d_{1/2}}$	γ
1	0,18	30,7	8,50	1,00	5	0,13	29,4	4,10	1,54
2	0,18	29,4	7,33	1,02	6	0,04	29,6	2,85	1,16
3	0,05	29,4	5,62	1,02	7	0,19	30,1	1,72	1,75
4	0,09	29,8	4,76	1,21	8	0,13	27,3	0,58	2,73

* Метилэтилкетон.

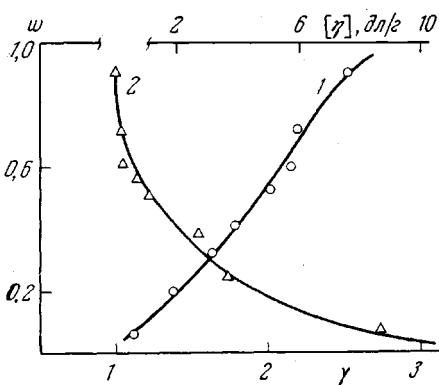


Рис. 1

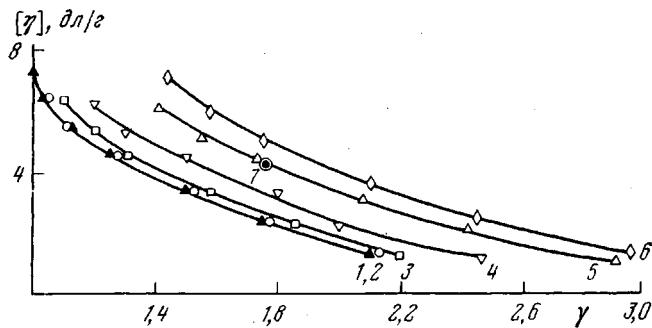


Рис. 2

В таблице приведены значения весовой доли Δw фракций, содержание акрилонитрила во фракциях статистического сополимера, предельные числа вязкости $[\eta]$ и индексы смачивания γ .

Из данных, представленных в таблице, следует, что при практически одинаковом среднем составе фракций значения $[\eta]$ и γ существенно отличаются. Постоянство значения w подтверждает тот факт, что выбранная система метиленхлорид – метанол делит сополимер именно по молекулярным массам.

Учитывая, что выделенные фракции могут отличаться полидисперсностью, композиционной неоднородностью и распределением по составу, целесообразно провести усреднение значений $[\eta]$ и γ путем «графического фракционирования». С этой целью, по данным таблицы, построены нормированные интегральные кривые распределения $w([\eta])$ и $w(\gamma)$ (рис. 1).

Усредненные значения $[\eta]$ и γ получены в результате «графического фракционирования» кривых рис. 1 на десять частей.

Контроль обработки данных фракционирования нетрудно осуществить при сравнении экспериментальных значений $[\eta]_{\text{эксп}}$ и $\gamma_{\text{эксп}}$ исходного образца с расчетными значениями $[\eta]_{\text{расч}}$ и $\gamma_{\text{расч}}$ на основании данных о весовых долях и значениях $[\eta]_i$ и γ_i фракций.

Известно, что для предельного числа вязкости

$$[\eta]_{\text{расч}} = \sum \Delta w_i [\eta]_i \quad (1)$$

Для индекса смачивания вид функции усреднения значений фракций, входящих в полидисперсный полимер, получен Платоновым при исследовании ПЭ

$$\gamma_{\text{расч}} = \frac{\sum \Delta w_i \gamma_i^2}{\sum \Delta w_i \gamma_i} \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, в частности, что наибольший вклад в значение γ полидисперсного полимера дают низкомолекулярные фракции.

Рис. 1. Нормированные интегральные кривые распределения по $[\eta]$ (1) и γ (2), соответствующие исходному образцу сополимера стирола с акрилонитрилом

Рис. 2. Номограмма, связывающая $[\eta]$ и γ для узких фракций (1) и «модельных» распределений различных типов (кривые 2–6); γ – значения $[\eta]_{\text{эксп}}$ и $\gamma_{\text{эксп}}$, соответствующие исходному образцу

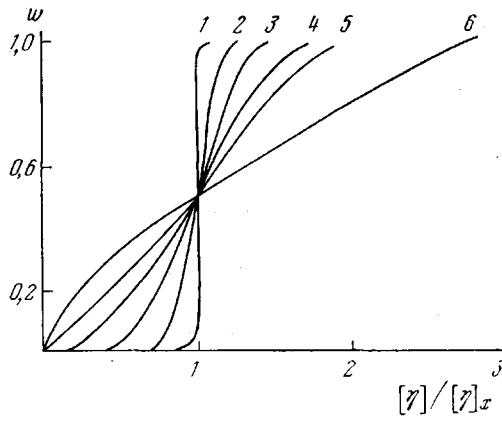


Рис. 3

Рис. 3. Нормированные интегральные кривые распределения по приведенным предельным числам вязкости $w([\eta]_i/[\eta]_x)$ для узких фракций (1), исходного образца (5) и для «модельных» распределений (2–4, 6)

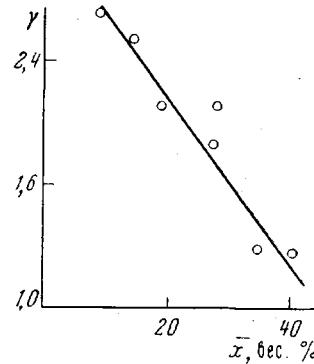


Рис. 4

Рис. 4. Корреляция между составом сополимера (\bar{x} – содержание акрилонитрила) и значениями γ

Используя выражения (1) и (2) и сравнивая $[\eta]_{\text{расч}}=4,5$ и $[\eta]_{\text{эксп}}=4,7 \text{ дL/g}$, а также $\gamma_{\text{расч}}=1,74$ и $\gamma_{\text{эксп}}=1,68$, приходим к заключению о хорошем соответствии сопоставляемых величин (т. е. обработка данных выполнена верно).

На рис. 2 представлена корреляция значений $[\eta]_i$ и γ_i , соответствующая «графическим фракциям» (кривая 1). Видно, что по мере уменьшения $[\eta]_i$ значения γ монотонно возрастают, что обусловлено уменьшением свободной удельной поверхностной энергии смачивания [5].

На рис. 2 приведено также положение точки, соответствующее значениям $[\eta]_{\text{эксп}}$ и $\gamma_{\text{эксп}}$ исходного сополимера, которое оказывается в стороне от кривой 1. Причиной наблюдаемого различия является избирательная чувствительность $[\eta]$ и γ к различным фракциям, которые составляют полидисперсный сополимер (выражение (1) и (2)).

Покажем, что можно изменить положение кривой, связывающей $[\eta]$ и γ , если ввести дополнительный параметр, характеризующий полидисперсность. Поскольку константы Марка – Куна – Хаувинка для рассматриваемого сополимера неизвестны, то полидисперсность будем оценивать на основании распределения по предельному числу вязкости.

На рис. 3 представлены нормированные интегральные кривые распределения по приведенным значениям $[\eta]_i/[\eta]_x$, где $[\eta]_x$ – значение характерного предельного числа вязкости при $w=0,5$. Кривая 1 соответствует узкой фракции, кривая 5 – экспериментальной кривой распределения, изображенной на рис. 1 при $[\eta]_x=4,7 \text{ дL/g}$, кривые 2–4 представляют собой «модельные» (произвольные) распределения $w([\eta]_i/[\eta]_x)$ – более узкие, чем экспериментальное, а кривая 6 – наиболее широкое распределение.

Используя корреляцию между $[\eta]_i$ и γ_i (кривая 1, рис. 2), легко получить соответствующие распределения по приведенным значениям $w(\gamma_i/\gamma_x)$, где γ_x – характерный индекс смачивания, соответствующий значению $w=0,5$.

Для ряда значений $[\eta]_x$ (и соответственно γ_x) можно представить серию подобных кривых распределения, соответствующих определенным «модельным» кривым рис. 3, и рассчитать значения $[\eta]_{\text{расч}}$ и $\gamma_{\text{расч}}$ согласно выражениям, вытекающим из уравнений (1) и (2)

$$[\eta]_{\text{расч}} = [\eta]_x \sum \Delta w_i \frac{[\eta]_i}{[\eta]_x} \quad (3)$$

$$\gamma_{\text{расч}} = \gamma_x \frac{\sum \Delta w_i (\gamma_i/\gamma_x)^2}{\sum \Delta w_i (\gamma_i/\gamma_x)} \quad (4)$$

Результаты расчета изображены на рис. 2 (кривые 2–6). Видно, что для каждого типа распределений «модельных» полидисперсных образцов рассчитанные значе-

ния могут быть описаны серией кривых, причем полидисперсность в этом случае может быть оценена параметром

$$\frac{\Delta[\eta]_{31}}{[\eta]_x} = \frac{[\eta]_3 - [\eta]_1}{[\eta]_x}$$

Здесь $[\eta]_3/[\eta]_x$ и $[\eta]_1/[\eta]_x$ — значения приведенных предельных чисел вязкости, соответствующих значениям $w=0,83$ и $0,17$ по аналогии с распределением по молекулярным массам [6]. Каждая кривая представляет собой геометрическое место точек, определяемых набором значений $[\eta]_x$ и γ_x . По мере увеличения полидисперсности кривые смещаются вверх и вправо независимо от абсолютных значений $[\eta]_x$ и γ_x : для кривых 1–6 значения $\Delta[\eta]_{31}/[\eta]_x$ соответственно составляют $0; 0,2; 0,48; 0,82; 1,14$ и $1,9$.

Кривые на рис. 2 можно рассматривать как номограмму, позволяющую по двум экспериментальным значениям $[\eta]$ и γ определять полидисперсность и характеристики

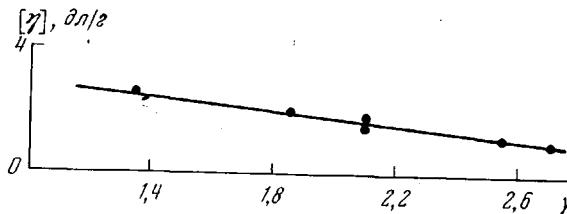


Рис. 5. Связь между значениями $[\eta]$ (в ДМФ) и γ для сополимеров стирола с акрилонитрилом различного состава

значения $[\eta]_x$ и γ_x нефракционированных образцов статистического сополимера стирола с акрилонитрилом, не прибегая к другим более сложным методам определения ММР.

Следует отметить высокую чувствительность γ к составу сополимера. Так, образцы с различным содержанием акрилонитрила неодинаково смачивают поверхность, причем с увеличением содержания последнего (от 8 до 40 вес.%) индекс смачивания существенно уменьшается, и образцы, содержащие 40% акрилонитрила, практически не смачивают поверхность стекла (рис. 4). Высокую чувствительность γ к составу подтверждает также зависимость, связывающая $[\eta]$ и γ для образцов различного состава (рис. 5).

Таким образом, на примере сополимеров стирола с акрилонитрилом показано, что комбинация предельного числа вязкости $[\eta]$ и индекса смачивания γ позволяет с привлечением дополнительных рутинных методов [7] количественно оценивать степень полидисперсности сополимеров. Это открывает возможность ретроспективного анализа механизмов сополимеризации и прогнозирования физических и механических свойств сополимеров с различной технологической предысторией.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
7 VIII 1978

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976.
2. М. П. Платонов, Высокомолек. соед., Б18, 821, 1976.
3. А. Ф. Николаев, В. М. Гальперин, С. И. Ганичева, Ж. прикл. химии, 48, 2254, 1975.
4. М. П. Платонов, Ф. П. Григорьева, Коллоидн. ж., 40, 157, 1978.
5. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А20, 522, 1976.
6. М. П. Платонов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., А18, 2369, 1976.
7. Сб. Фракционирование полимеров, под ред. М. Кантона, «Мир», 1971.

THE CHARACTERISTICS OF THE POLYDISPERSITY OF COPOLYMERS
OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE BY TWO FACTORS

*Platonov M. P., Ganicheva S. I., Belyaev V. M.,
Frenkel S. Ya.*

S u m m a r y

A method of the estimation of the polydispersity of statistical copolymers of styrene with acrylonitrile by two experimentally determined parameters, the ultimate viscosity number $[\eta]$ and the moistening index γ is presented. Basing on the data obtained, on fractinons, the experimental $[\eta]-\gamma$ relationship is determined, and for five model types of distributions by $[\eta]$: (for experimental in that number) the corresponding calculation of the parameters $[\eta]$ and γ of polydisperse specimens of copolymers is carried out. A nomogram is derived, using which it is possible to quantitatively estimate polydispersity by two factors $[\eta]$ and γ . The present method is reliable and rather simple (as compared to MMD estimation by another methods) and can be used for the analysis of the polydispersity of copolymers.
