

УДК 541.64 : 532.77 : 547(39+538.141)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

Василова О. П., Зайцева В. В., Кучер Р. В.

Тройные статистические сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом и их фракции, полученные постепенным осаждением в условиях разделения по молекулярной массе, были исследованы методами вискозиметрии и светорассеяния. Данные, полученные в 1,4-диоксане, толуоле, хлороформе, ТГФ, метилэтилкетоне, ДМФ при температуре $30 \pm 0,1^\circ$, позволили определить значения постоянных K_v и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Экстраполяцией этих значений по Кревелену [1] впервые определено значение K_b , равное $9,08 \cdot 10^{-2}$ мл/г, и рассчитаны невозмущенные размеры макромолекул исследуемых сополимеров. Замечено, что в изученных сополимерах, содержащих до 23 мол.% акрилонитрила, не наблюдаются заметные взаимодействия ближнего порядка, и поведение таких макромолекул в растворе определяется в основном взаимодействиями дальнего порядка.

Как известно, исследования разбавленных растворов полимеров интересны и цепны тем, что позволяют изучить свойства изолированных макромолекул, получить сведения, отражающие до некоторой степени механизм процесса их получения.

В последнее время этому вопросу уделяется большое внимание при изучении двухкомпонентной сополимеризации стирола с акрилонитрилом [2—4] и стирола с метилметакрилатом [5]. Несмотря на некоторые появившиеся работы по исследованию трехкомпонентных сополимеров методами светорассеяния [6, 7], вопросы изучения полидисперсности, молекулярной массы, а также свойств их разбавленных растворов до настоящего времени в литературе не освещены.

В данном сообщении представлены результаты молекулярной неоднородности, закономерности изменения характеристической вязкости при изменении молекулярной массы, значения постоянных K_v и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, K_b и невозмущенные размеры макромолекул тройных статистических сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом.

Для исследования взяты тройные сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом следующих составов в мольных долях: 0,71 : 0,16 : 0,13 (сополимер 1) и 0,57 : 0,23 : 0,20 (сополимер 2), полученные радикальной сополимеризацией по методике [8] в присутствии 0,001 моль/моль смеси перекиси бензоила, при температуре 75° и глубине превращения $10 \pm 1\%$. Исходные образцы сополимеров 1 и 2 имели степень химической неоднородности (Q/Q_{\max}), равной соответственно 50 и 28% [9].

Фракционирование проводили постепенным осаждением из 0,5%-ных растворов в метилэтилкетоне (МЭК) метанолом по ускоренной методике Алfreя — Марка [10]. Условия фракционирования: объем колонки 1 л; температура добавления осадителя 25, температура растворения мути 32—34, температура осаждения фракций $0-2^\circ$; гель осаждали интенсивным перемешиванием, продолжительность которого постепенно увеличивали от 15 мин для первой фракции до 2 час для предпоследней.

Характеристическую вязкость растворов сополимеров определяли при $30 \pm 0,1^\circ$ по методике [10]. В качестве растворителей применяли очищенные [11] 1,4-диоксан, толуол, хлороформ, ТГФ, МЭК, ДМФ.

Средневесовую молекулярную массу \bar{M}_w рассчитывали согласно системе уравнений (1) по значениям кажущейся молекулярной массы $\bar{M}_w^{\text{каж}}$ в шести растворителях, измеренной методом светорассеяния [1]

$$\begin{aligned} \bar{M}_w^{\text{каж}} = & \bar{M}_w + 2P_A \frac{v_A - v_C}{v} + 2P_B \frac{v_B - v_C}{v} + Q_A \left(\frac{v_A - v_C}{v} \right)^2 + \\ & + Q_B \left(\frac{v_B - v_C}{v} \right)^2 + 2R \left(\frac{v_A - v_C}{v} \right) \left(\frac{v_B - v_C}{v} \right)^* \end{aligned} \quad (1)$$

Приведенную избыточную интенсивность рассеяния света измеряли при помощи фотоэлектрического прибора светорассеяния ФПС-3 в неполяризованном свете при длине волны $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ и температуре $30 \pm 0,1^\circ$. Отсчет показаний проводили непосредственно по гальванометру. Прибор калибровали по бензолу, принимая $I_{\text{в.о.}} = 16,3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Растворы и растворители обеспыливали фильтрованием через фильтр 5G, к которому во избежание улетучивания растворителей был припаян колпак со шлифом диаметром 10 мм. Растворы готовили в одной кювете, изменения концентрацию в пределах $2 \cdot 10^{-3} - 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$ постепенным разбавлением. Данные светорассеяния обрабатывали методом двойной экстраполяции [1].

Необходимые инкременты показателей преломления определяли при помощи лабораторного интерферирующего рефрактометра ЛИР-2 с вмонтированной приставкой для получения монохроматического света.

Средний состав сополимеров определяли методами ИК- и масс-спектроскопии [12], средний состав фракций — ИК-спектроскопией.

Для выбора системы растворитель: осадитель, чувствительной только к молекулярной массе [13], была дополнительно изучена зависимость осаждаемости сополимеров из 0,5%-ных растворов в МЭК метанолом, характеризуемая величиной γ^* (объемная доля осадителя) от их состава (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость γ^* от состава сополимеров
(0,5%-ный раствор в МЭК, осадитель метанол, 25°)

Сополимер, №	Состав сополимера, мол. доли			γ^*	$[\eta]^{30^\circ}_{\text{МЭК}}$
	стирол	акрилонитрил	метилметакрилат		
ПС	1,0000			0,15	
1	0,7096	0,1634	0,1270	0,37	61,1
1'	0,6162	0,2108	0,1730	0,39	73,5
3	0,5360	0,2408	0,2232	0,42	79,0
5'	0,3653	0,2556	0,3698	0,43	83,5
6	0,2490	0,2454	0,5056	0,43	87,5

Обнаруженное изменение значений γ^* может быть связано с изменением состава или характеристической вязкости $[\eta]$ сополимерных образцов. Для доказательства были получены образцы состава 1 с различной характеристической вязкостью (при различной концентрации ПБ) и изучена их осаждаемость в указанной системе. Результаты показали, что изменение вязкости сополимера 1 не влияет на их осаждаемость, поэтому зависимость γ^* (табл. 1) обусловлена лишь изменением состава сополимеров. Таким образом, для сополимеров 1—6 γ^* изменяется незначительно, поэтому фракционирование указанных образцов в данной системе по молекулярной массе является наимлемым.

Изучаемые сополимеры в выбранной системе были разделены на 12 фракций **, средний состав которых (в пределах ошибки опыта) соот-

* Обозначения величин общезвестны и приведены в работе [9].

** Потери при фракционировании сополимеров 1 и 2 составили соответственно 2,1 и 2,7 вес. %.

ветствовал среднему составу исходных образцов, кроме фракций 2/1/4, 2/1/5, 2/2/3 и 1/1/5, 1/1/6, 1/6, 1/7, занимающих в общем ММР сополимеров 2 и 1 соответственно 17,7 и 23,1 вес.% и обладающих составом на ~3–5 мол.% отличным от исходного.

Построенные по результатам фракционирования кривые ММР (рис. 1) показывают, что оба образца имеют нормальную функцию распределения сополимерных молекул по молекулярной массе. Весовая доля высокомолекулярных фракций в ММР составляет для сополимеров 1 и 2 соответственно 0,43 и 0,49. Положение максимума на дифференциальной кривой образца 1 несколько смещено в сторону низкомолекулярных фрак-

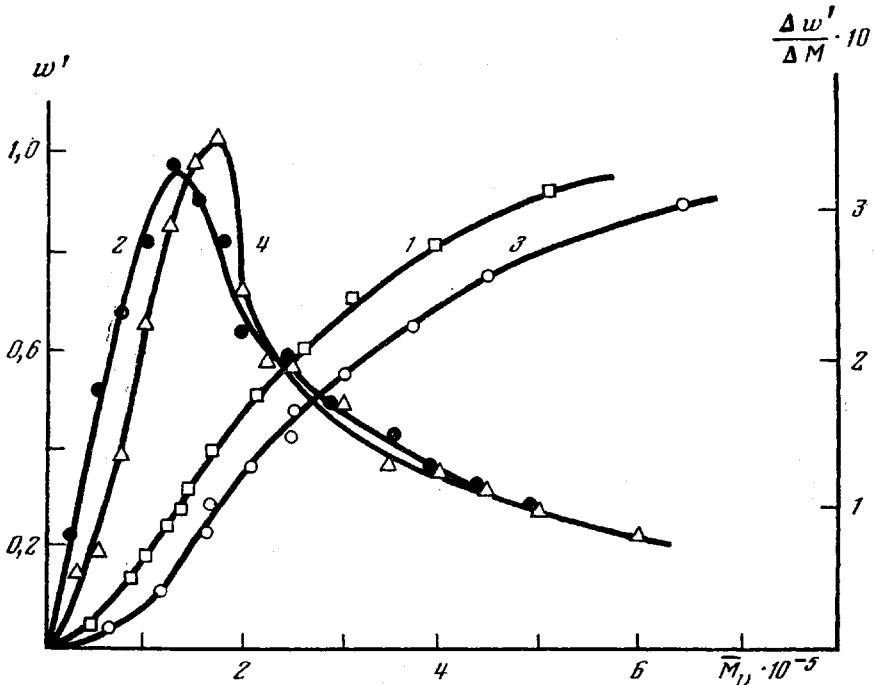


Рис. 1. Кривые ММР (интегральная (1, 3) и дифференциальная (2, 4)) для образцов тройного сополимера стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом: 1, 2 – сополимер 1; 3, 4 – сополимер 2

ций. Рассчитанное по кривым ММР отношение средневесовой и среднечисленной молекулярных масс для сополимеров 1 и 2 равно соответственно 1,58 и 1,55. Полученные результаты близки к теоретическому значению отношения $\bar{M}_w : \bar{M}_n = 1,50$ [14], что свидетельствует о протекании реакции обрыва путем рекомбинации.

Для вискозиметрической характеристики молекулярной массы нефракционированных исследуемых сополимеров были определены характеристическая вязкость и средневесовая молекулярная масса \bar{M}_w исходных образцов и ряда их фракций (табл. 2).

В качестве примера на рис. 2 представлена типичная диаграмма Зимма, полученная в ТГФ и в толуоле для фракции 1/1/2 сополимера 1. Замеченные различия в отрезках отсекаемой ординаты, а также в наклонах прямых $c=0$ и $\theta=0$ обусловлены химической неоднородностью и термодинамическим качеством растворителя.

Анализ результатов измерения \bar{M}_w (табл. 2) показывает, что образец сополимера 1 имеет молекулярную массу меньшую, чем образец 2, что связано, вероятно, с изменением величины константы обрыва [8].

Логарифмы измеренных значений $[\eta]$ фракций, нанесенные на график как функции логарифмов соответствующих \bar{M}_w (рис. 3), дают во всем ис-

Таблица 2

Значения молекулярной массы и характеристической вязкости исследуемых сополимеров и их фракций в различных растворителях

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Значение $[\eta]$ (м.л/г), определенное в					
		1,4-диоксане	толуоле	хлороформе	ТГФ	МЭК	ДМФ
Исходный сополимер 1							
1/1/1	25	78,5	67,8	81,9	87,9	61,1	66,3
1/1/2	51	135,0	114,1	140,0	151,6	98,8	105,4
1/2	37	106,9	93,3	116,5	124,5	82,2	87,1
1/2	30	92,5	79,4	100,5	107,0	70,8	75,9
1/3	22	73,0	62,5	77,3	81,3	56,2	59,6
1/4	17	60,1	52,8	63,7	66,1	47,9	50,1
1/5	10	42,8	39,2	43,7	46,1	35,7	37,0
Исходный сополимер 2	33	95,1	70,7	106,8	106,4	81,9	87,7
2/1/2	43	120,0	82,5	137,8	137,8	99,7	105,7
2/1/3	36	106,2	72,0	121,5	121,6	88,7	95,9
2/2/2	26	81,8	60,3	94,5	94,0	69,2	75,0
2/3	21	69,7	52,0	78,0	78,0	59,9	63,8
2/4	16	58,1	43,8	65,0	64,7	51,0	52,2
2/5	12	47,7	36,7	52,0	52,1	41,0	42,2
2/6	7	32,6	26,6	34,7	34,7	29,5	31,0

Таблица 3

Значения постоянных K_v и a для исследуемых сополимеров в различных растворителях при $30 \pm 0,1^\circ$

Образец	$K_v \cdot 10^5$, м.л./г	а										
	1,4-диоксан		толуол		хлороформ		ТГФ		МЭК		ДМФ	
1	1,167	0,71	1,687	0,67	0,953	0,73	0,794	0,75	2,234	0,64	1,905	0,66
2	1,334	0,70	3,162	0,61	0,889	0,74	0,889	0,74	1,945	0,66	1,611	0,68
ПС *	—	—	0,93	0,72	—	—	—	—	3,90	0,57	2,40	0,63
ПММА *	—	—	0,71	0,72	0,60	0,79	—	—	0,71	0,72	—	—
ПАН *	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,25	0,72

* Значения K_v и a для гомополимеров взяты из работ [2, 15].

следуемом интервале прямые линии. По тангенсу угла наклона прямых и их начальными ординатам определены константы K_v и a (табл. 3) в известном уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Графический материал (рис. 3) обработан методом наименьших квадратов [11].

Полученные значения K_v и a использованы для расчета \bar{M}_v нефракционированных образцов. Оказалось, что отношение $\bar{M}_v : M_w$ для изучаемых сополимеров находится в пределах 0,94—0,98 и соответствует теоретически найденному для гомополимеров [16]. Из этого следует, что значения постоянных K_v и a (табл. 3) можно использовать для расчета молекулярной массы тройных сополимеров указанных составов по измерениям характеристической вязкости их растворов.

Интересно отметить, что все растворители являются термодинамически хорошими (табл. 3) и по силе располагаются в следующие ряды для сополимеров 1 и 2 соответственно: ТГФ > хлороформ > 1,4-диоксан > толуол > ДМФ > МЭК; ТГФ, хлороформ > 1,4-диоксан > ДМФ > МЭК > толуол. Более того, не наблюдается прямой зависимости между полярностью растворителя и величиной a , которая для исследуемых сополимеров

находится в интервале, ограниченном значениями a для гомополимеров в том же растворителе и сдвинута больше в сторону ПС из-за преобладания стирольных звеньев. Для ТГФ, хлороформа, 1,4-диоксана в исследуемом интервале составов a практически постоянно. Наблюданное незначительное изменение ее в МЭК и ДМФ (от 0,64 до 0,66 и от 0,66 до 0,68 соответственно) можно объяснить различным содержанием метилметакрилатных и акрилонитрильных звеньев в макромолекулярной цепи изученных сополимеров. В толуоле a более резко зависит от содержания акрилонитрила и ее значение существенно уменьшается (от 0,68 до 0,61 для сополимеров 1 и 2 соответственно).

Значения a как функция $\lg K_v$ для обоих составов хорошо укладываются на одну прямую, экстраполяция которой к $a=0,5$ [1] приводит к $K_v=$

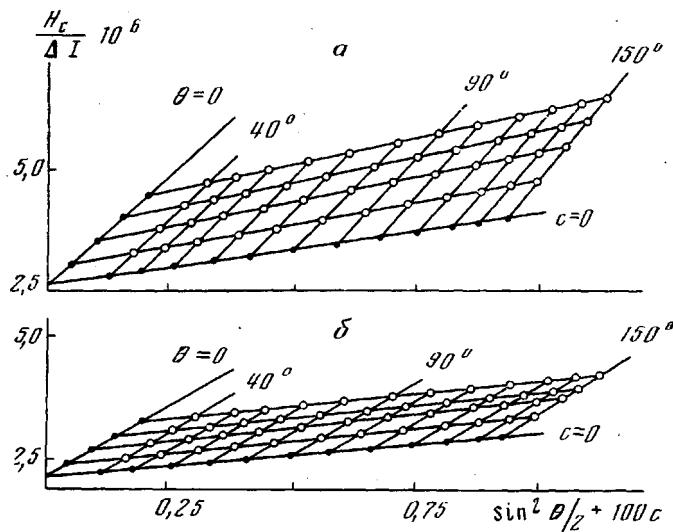


Рис. 2. Диаграмма Зимма для фракции 1/1/2 сополимера 1
в ТГФ (а) и в толуоле (б)

$=9,08 \cdot 10^{-2}$ мл/г. График $\lim_{a \rightarrow 1/2} \lg K_v = f(a)$ обработан методом наименьших квадратов [11]. По величине K_v и уравнению Штаудингера $[\eta]_v = K_v M^{0.5}$ рассчитана характеристическая вязкость в θ -условиях $[\eta]_v$, что позволило определить значение вискозиметрической степени набухания клубка α_v по уравнению $[\eta]/[\eta]_v = \alpha_v^3$ (табл. 4, рис. 4). Из полученных результатов следует, что, как и в случае гомополимеров [1], степень набухания клубка сополимера с уменьшением молекулярной массы незначительно уменьшается. Характер изменения α_v с изменением молекулярной массы соответствует кривым рис. 4, кривизна которых увеличивается с улучшением термодинамического качества растворителя. Таким образом, чем больше сольватирован клубок, т. е. чем в большей степени силы взаимодействия между макромолекулами растворителя и сегментами макромолекул пре-вышают силы когезии между сегментами самой макромолекулы, тем больше характеристическая вязкость и соответственно величина a .

Определив K_v и используя значение постоянной Флори $\Phi=2,68 \cdot 10^{23}$ [4], рассчитали невозмущенные размеры исследуемых сополимеров \bar{h}_v^2/\bar{M}_v по уравнению $K_v=\Phi(\bar{h}_v^2/\bar{M})^{4/3}$. Для сополимеров 1 и 2 это значение равно $4,86 \cdot 10^{-17}$ см² и находится в хорошем согласии с данными, рассчитанными по аддитивности

$$\left(\frac{\bar{h}_v^2}{\bar{M}_v} \right)_c = w_A \left(\frac{\bar{h}_v^2}{\bar{M}_v} \right)_A + w_B \left(\frac{\bar{h}_v^2}{\bar{M}_v} \right)_B + w_C \left(\frac{\bar{h}_v^2}{\bar{M}_v} \right)_C, \quad (2)$$

где w_A , w_B , w_C — весовые доли компонентов, входящих в сополимер; $\left(\frac{\bar{h}_0^2}{\bar{M}_w}\right)_A$, $\left(\frac{\bar{h}_0^2}{\bar{M}_w}\right)_B$, $\left(\frac{\bar{h}_0^2}{\bar{M}_w}\right)_C$ — невозмущенные размеры гомополимеров.

Уравнение (2) предложено исходя из подобных уравнений для двухкомпонентных сополимеров [17]. Рассчитанные по соотношению (2) значения \bar{h}_0^2/\bar{M}_w * равны для сополимеров 1 и 2 $4,73 \cdot 10^{-17}$ и $4,77 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ соответственно.

Из полученных результатов видно, что экспериментально установленные значения невозмущенных размеров лишь на $\sim 2-3\%$ выше вычислен-

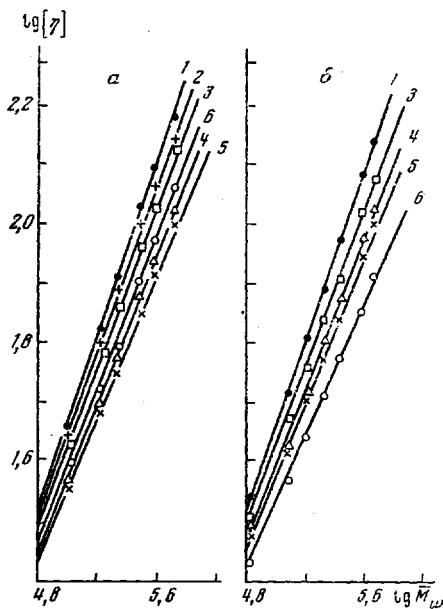


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость $\text{Ig}[\eta] = f(\text{Ig} \bar{M}_w)$ для фракций сополимера 1 (a) и 2 (b) в различных растворителях: 1 — ТГФ, 2 — хлороформ, 3 — 1,4-диоксан, 4 — ДМФ, 5 — МЭК, 6 — толуол

Рис. 4. Зависимость степени набухания клубка α_v от молекулярной массы \bar{M}_w для сополимера 2 и его фракций в различных растворителях: 1 — ТГФ, хлороформ, 2 — 1,4-диоксан, 3 — ДМФ, 4 — МЭК, 5 — толуол

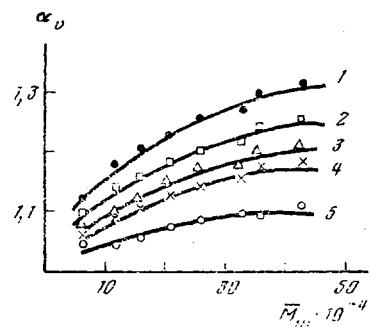


Рис. 4

ных по аддитивности. Вероятно, расположение звеньев в исследуемых сополимерах такое, что продольные силы отталкивания между разными мономерными единицами доставляют в θ -положении лишь незначительные дополнительные деформации (вытягивания) клубка.

Таким образом, содержание в тройном статистическом сополимере до 23 мол.% акрилонитрила, обладающего сильнополярной группой $\text{C}\equiv\text{N}^-$ не

Таблица 4

Значения степени набухания клубка α_v для исходного сополимера 1 и его фракций в различных растворителях при $30 \pm 0,1^\circ$

Фракция, №	Значение α_v , определенное в					
	ТГФ	хлороформе	1,4-диоксане	ДМФ	МЭК	толуоле
Исходный сополимер 1	1,246	1,217	1,200	1,135	1,104	1,143
1/1/1	1,327	1,293	1,277	1,176	1,151	1,208
1/1/2	1,310	1,283	1,247	1,164	1,142	1,192
1/2	1,290	1,264	1,229	1,151	1,125	1,168
1/3	1,240	1,220	1,197	1,118	1,097	1,136
1/4	1,209	1,194	1,171	1,103	1,086	1,122
1/5	1,171	1,151	1,143	1,088	1,075	1,109

* Значения \bar{h}_0^2 / \bar{M}_w для гомополимеров взяты из работы [18].

вызывает заметных взаимодействий ближнего порядка и поведение в растворе таких макромолекул определяется в основном взаимодействиями дальнего порядка.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
3 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, стр. 182, 73, 46, 181.
2. H. Baumann, H. Lange, Angew. Makromolek. Chemie., 9, 16, 1969.
3. H. Baumann, H. Lange, Angew. Makromolek. Chemie., 14, 25, 1970.
4. G. Glöckner, Faserforsch. und Textiltechn., 27, 361, 1976.
5. T. Kotaka, Y. Murakami, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 72, 829, 1968.
6. Y. Kambe, C. Honda, Angew. Makromolek. Chemie., 25, 163, 1972.
7. H. Kambe, Y. Kambe, C. Honda, Polymer, 14, 460, 1973.
8. Ю. С. Зайцев, Докторская диссертация, Киев, ИХБС АН УССР, 1978.
9. О. И. Василова, В. В. Зайцева, Р. В. Кучер, ВИНТИ Деп. № 2632-79, 1979; РЖХим, 1979, 19C264, ДЕП.
10. А. И. Шатеншнейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, «Химия», 1964, стр. 18, 146.
11. А. Гордон, Р. Форд, Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 438, 439, 440, 443, 519.
12. Ю. С. Зайцев, В. В. Зайцева, А. П. Андреев, Т. В. Потгоева, Пласт. массы, 1976, № 10, 53.
13. Y. Kambe, J. Macromolec. Sci., A7 (2), 547, 1973.
14. Х. С. Баудасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 24, 25.
15. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 323, 325, 326.
16. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Fortschr. Hochpolymeren-Forsch., 2, 496, 1961.
17. W. H. Stokmayer, D. L. Moore, M. Fixman, B. N. Epstein, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
18. C. R. Reddy, V. Kalpagam, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 759, 1976.

STUDY OF PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF TERPOLYMERS OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE AND METHYLMETHACRYLATE

Vesilova O. I., Zaitseva V. V., Kucher R. V.

Summary

The random terpolymers of styrene with acrylonitrile and methylmethacrylate and their fractions obtained by gradual precipitation in conditions of the separation regarding the molecular mass have been studied by viscosimetry and light scattering methods. The data obtained in 1,4-dioxane, toluene, chloroform, THF, methylethyl ketone, DMFA at $30 \pm 0.1^\circ$ permit to find K_v and a values in Mark-Kuhn-Hawink equation. The K_v value being equal to $9.08 \cdot 10^{-2}$ ml/g was found, and unperturbed dimensions of macromolecules of copolymers under investigation were calculated. It was found that in copolymers containing up to 23 mol % of acrylonitrile the significant local interactions were not observed, and the behaviour of such macromolecules in solution were affected mainly by distant interactions.
