

УДК 541.64:535.36

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ СВЕТОРАССЕЯНИЯ**

Грановская Г. Л., Розиноер Я. М.

Методом светорассеяния исследовали образцы бутадиен-стирольных блок-сополимеров в различных растворителях для определения их истинных молекулярных масс. Искривление графиков Зимма свидетельствует о присутствии в образцах микрогеля. Использование метода Ланге позволило получить значения молекулярных масс, практически одинаковые в трех растворителях, что свидетельствует об однородности макромолекул сополимера, свободного от микрогеля.

Блок-сополимеры представляют собой специфический класс полимеров, макромолекулы которых построены из блоков различной природы. Это приводит не к усреднению свойств гомополимеров, а к их суммированию [1]. Последнее обстоятельство вызывает затруднения при изучении различных физико-химических свойств блок-сополимеров. В частности, при определении их молекулярной массы методом светорассеяния из-за различия показателей преломления двух гомополимерных цепей получают «кажущееся» значение ММ. Чтобы определить истинное значение молекулярной массы, необходимо использовать несколько растворителей, которые должны отвечать следующим условиям: гомополимеры и сополимер хорошо растворимы в выбранных растворителях, инкременты показателей преломления имеют большие абсолютные значения [2, 3].

В данной работе исследовали растворы бутадиен-стирольных блок-сополимеров методом светорассеяния с целью определения их истинных молекулярных масс.

Объектами исследования служили полимеры типа СБ¹, полученные двухстадийной анионной полимеризацией в смеси циклогексан – бензин при 50° в присутствии вторичного бутиллития. Содержание ПС в образцах изменялось от 16 до 29 вес. %. Полибутадиеновый блок имел следующую микроструктуру, определенную методом ИК-спектроскопии: 1,4-цик – 42%; 1,4-транс – 48%; 1,2-звенья – 10%. Характеристическую вязкость толуольных растворов исследуемых образцов измеряли в вискозиметре Бишофса при 25°. Время истечения чистого растворителя 120 с. Значение средневязкостной молекулярной массы рассчитывали по формуле [4] (табл. 1)

$$[\eta] = [K_1 + (K_2 - K_1)x]M^\alpha,$$

где $\alpha = 0,75$; $K_1 = 3,1 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1,1 \cdot 10^{-4}$.

Измерение светорассеяния проводили на фотометре ФПС-3 в вертикально-поляризованном свете с длиной волны $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ в интервале углов 30–150°. Прибор калибровали по бензолу при температуре 25°, принимая, что $I_0 = 22,8 \cdot 10^{-6}$. Для калибровки использовали трижды перегнанный бензол для криоскопии.

Очистку растворов проводили на препаративной ультрацентрифуге УЦП-60 при 25° и скорости вращения ротора $20 \cdot 10^3$ об/мин в течение 1 ч.

Степень чистоты растворов контролировали сначала визуально, используя эффект Тиндаля, а затем, так же как и степень чистоты растворителя, на приборе ФПС-3 по отсутствию значительной асимметрии интенсивности светорассеяния под углами 45–135°.

¹ Полимеры получены в опытном цехе и не фракционированы.

Инкременты показателей преломления определяли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной термостатируемой кюветой (табл. 2).

Результаты эксперимента обрабатывали по методу двойной экстраполяции Зимма, откладывая по оси абсцисс значения $\sin^2(\theta/2) - kc$ [6, 7].

На рис. 1 представлены графики Зимма для образца Р-3755 в трех растворителях. Графики Зимма для остальных образцов имеют аналогичный вид. Вычисленные значения молекулярных масс приведены в табл. 3.

Сопоставление молекулярных масс, рассчитанных из данных светорассеяния, с результатами, полученными при определении характеристи-

Таблица 1
Характеристика исследуемых образцов

Образец	Содержание стирола, вес. %	$[\eta]$ в толуоле при 25°, дл/г	M_v
P-3757	16	1,13	89 740
P-3762 *	21	1,12	91 200
P-3755	29	1,05	90 780

* Рассчитанная ММ образца по характеристической вязкости стирольного блока составила $96 \cdot 10^3$ [5].

Таблица 2
Инкременты показателей преломления растворов блок-сополимеров

Образец	Инкремент показателя преломления в		
	циклогексане	толуоле	четыреххлористом углероде
P-3757	0,120	0,046	0,098
P-3762	0,133	0,049	0,106
P-3755	0,128	0,055	0,095

ческой вязкости, показало их значительное различие. Формула вязкости выведена для трехблочного сополимера [4], следовательно, можно ожидать понижение значений M_v для двухблочника [1]. Поэтому были определены среднечисленные молекулярные массы исследуемых полимеров с помощью осмометра типа Фуосса — Мида (табл. 3). Средневязкостные молекулярные массы оказались несколько пониженными, и, следовательно, необходимо уточнение либо самой формулы, либо коэффициентов в этой формуле применительно к двухблочным сополимерам такого типа. Высокие значения M_v по сравнению с M_n , искривление графиков Зимма и необходимость строить их в зависимости от $\sin^2(\theta/2) - kc$ свидетельствуют о присутствии в образцах очень крупных макромолекул, именуемых многими авторами микрогелем [8—11]. Ланге [8] и Страциели [10], принимая некоторые допущения, предложили методы обработки экспериментальных данных в случае микрогель-содержащих полимеров. Интерпретацию наших данных мы проводили в соответствии с теоретическими положениями Ланге [8], полностью принимая сделанные им следующие допущения: 1) молекулы микрогеля линейны; 2) полимер, содержащий микрогель — смесь очень крупных (индекс 1) и относительно мелких (индекс 2) линейных макромолекул; 3) содержание микрогеля мало по сравнению с основным полимером; 4) оба компонента монодисперсны и одинаковы по химическому составу, что дает основание считать их инкременты показателя преломления одинаковыми; 5) радиус инерции полимера, свободного от микрогеля, настолько мал по сравнению с длиной волны падающего света, что им можно пренебречь.

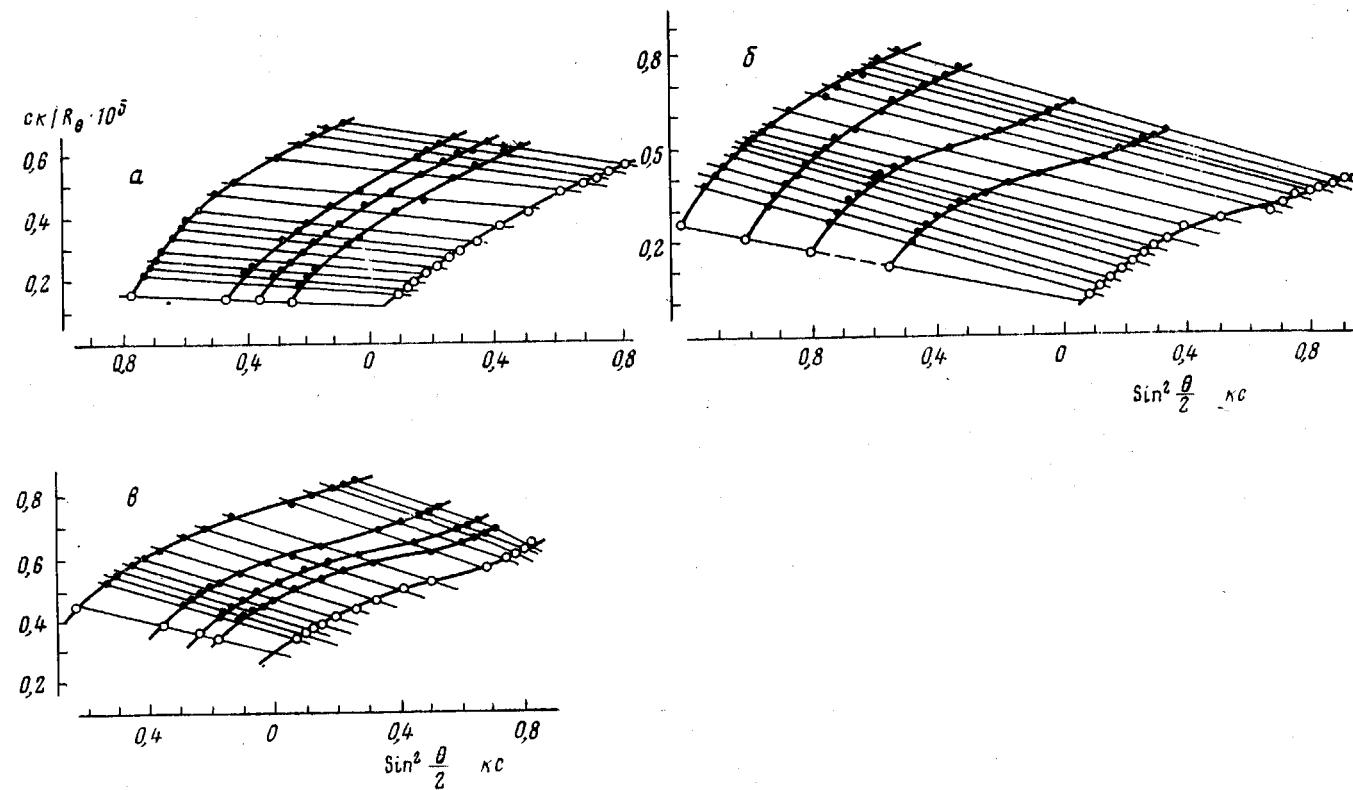


Рис. 1. График Зимма для образца Р-3755 в четыреххлористом углероде (*a*), в толуоле (*b*) и в циклогексане (*c*)

Таблица 3

Значения молекулярных масс сополимеров, определенных методами светорассеяния и осмометрии

Образец	$M_w \cdot 10^{-5}$ в			$M_n \cdot 10^4$ в толуоле
	толуоле	циклогексане	четыреххлористом углероде	
P-3757	5,00	4,30	7,10	0,91
P-3762	0,95	2,90	3,10	0,95
P-3755	9,90	3,30	9,10	1,20

Таблица 4

Молекулярные массы полимеров и значения G , рассчитанные по методу Ланге

Образец	$M_{2w} \cdot 10^{-5}$	$G \cdot 10^{-5}$	$M_{2w} \cdot 10^{-5}$	$G \cdot 10^{-5}$	$M_{2w} \cdot 10^{-5}$	$G \cdot 10^{-5}$
	циклогексан	толуол	четыреххлористый углерод			
P-3757	1,44	0,25	1,4	0,4	1,48	0,30
P-3762	1,26	0,15	—	—	1,12	0,12
P-3755	1,50	0,15	1,6	0,6	1,52	0,52

Тогда молекулярную массу полимера, свободного от микрогеля, M_{2w} можно определить с помощью уравнения

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} \left(\frac{R_\theta}{Kc} \right)_{c=0} = \frac{2\gamma_1}{k' k_1} + \gamma_2 M_{2w} \sin^2 \frac{\theta}{2},$$

где k' и k_1 — константы; θ — угол рассеяния света; R_θ — приведенная интенсивность рассеяния света раствором полимера; $\gamma_1 = c_1/c$ — весовая доля микрогеля в образце; $\gamma_2 = c_2/c$ — весовая доля полимера, свободного от микрогеля; $c = c_1 + c_2$ — общая концентрация раствора; M_{2w} — молекулярная масса полимера, свободного от микрогеля; K — оптическая константа.

В сокращенном виде уравнение можно записать так

$$XY = G + \gamma_2 M_{2w} X$$

$$X = \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad Y = \left(\frac{R_\theta}{Kc} \right)_{c=0}$$

$$G = \frac{2\gamma_1}{k' k_1}$$

Произведение XY в зависимости от X описывается прямой, отрезок ординаты которой представляет собой величину G , а тангенс угла наклона с осью абсцисс — величину $\gamma_2 M_{2w}$. Принимая по Ланге $\gamma_2 \approx 1$, получаем значение M_{2w} .

Необходимо отметить, что теория Ланге в изложенном виде опровергнута на целом ряде искусственных смесей полимеров самим автором и Члонковской [12, 13].

На рис. 2 представлены графики зависимости величины $\sin^2 \frac{\theta}{2} \left(\frac{R_\theta}{Kc} \right)_{c=0}$

от $\sin^2 (\theta/2)$ для образца P-3755. Для остальных образцов графики имеют аналогичный вид. В табл. 4 приведены значения молекулярных масс изученных полимеров, рассчитанные по методу Ланге.

С введением поправки на микрогель были получены значения молекулярных масс, практически одинаковые в различных растворителях, что свидетельствует об однородности макромолекул по составу [6].

Таким образом, в исследуемых образцах блок-сополимеров содержится небольшое количество очень крупных молекул, что приводит к заметному искажению графиков Зимма.

Введение поправки на содержание микрогеля позволило получить значения молекулярных масс, практически одинаковые в трех растворителях,

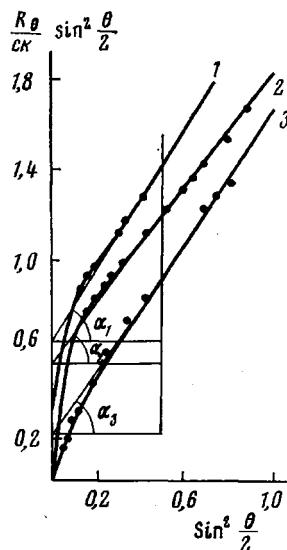


Рис. 2. Определение молекулярной массы полимера, свободного от микрогеля (образец Р-3755) и растворенного в толуоле (1), четыреххлористом углероде (2) и циклогексане (3)

что свидетельствует об однородности макромолекул собственно сополимера и о возможности применения метода Ланге при определении молекулярной массы двухблочных сополимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Структура и свойства блок-сополимеров и их растворов.— Успехи химии, 1977, т. 46, № 10, с. 1871.
2. Bernard L., Brown B. L. Light Scattering Study of Some Solutions of Triblock Copolymers.— Brit. Polymer J., 1975, v. 7, № 2, p. 83.
3. Schröder E., Hufnase W. Probleme bei der Bestimmung von mittleren Molekulargewicht der Copolymeren.— Plaste und Kautschuk, 1976, № 11, S. 785.
4. Изюмников А. Л., Аваков С. А., Оськин В. Н., Тугорский И. А. Зависимость между вязкостью растворов и молекулярным весом блок-сополимеров бутадиена со стиролом.— Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 10, с. 740.
5. Шатенштейн А. И., Вирский Ю. П., Правикова Н. В., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1964, с. 23.
6. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1964, с. 62.
7. Chan T. C., Rudin A. Styrene—Butadiene Copolymers Study by Light Scattering Method.— Polymer, 1974, v. 15, № 9, p. 593.
8. Lange H. Charakterisierung mikrogelhaltiger Polymerisate durch Lichtstreuung.— Kolloid Z. und Z. für Polymere, 1970, B. 240; № 1—2, S. 747.
9. Kratochvil P. Light scattering by solutions of polyvinyl chloride in cyclohexanone or tetrahydrofuran.— Collect Czechoslov. Chem. Commun., 1964, v. 29, № 11, p. 2767.
10. Strazielle C. Etude par diffusion de la lumière des hétérogénéités rencontrées dans les solutions de Polyoxyéthylène.— Makromolek. Chem., 1968, B. 119, S. 50.
11. Czlonkowska-Kohutnicka Z. Problems of the light scattering studies on polymer solutions containing microgels.— Polimery, 1973, v. 18, № 10, p. 507.
12. Czlonkowska-Kohutnicka Z. Light scattering by diluted solutions of poly(3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane) in cyclohexanone.— Polimery, 1972, v. 17, № 8, p. 411.
13. Czlonkowska-Kohutnicka Z. Light — scattering studies of polydimethylvinilsiloxanes containing microgels.— Polimery, 1973, v. 18, № 2, p. 61.

Воронежский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
24.III.1980

**STUDY OF SOLUTIONS OF BUTADIENE-STYRENE BLOCK
COPOLYMERS BY LIGHT SCATTERING METHOD**

Granovskaya G. L., Rozinoer Yu. M.

S u m m a r y

The samples of butadiene-styrene block copolymers have been studied in various solvents by light scattering method for the determination of their real molecular masses. A bending of Zimm plots points out the presence of microgel in samples. By Lange method the values of molecular masses were obtained practically equal for three solvents. This fact proves the homogeneity of macromolecules of copolymer being free of microgel.