

УДК 541.64:535.32:547 (538.141+39)

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВЕТОРАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННОГО В ОСАДИТЕЛЕ

*Ганичева С. И., Беляев В. М., Кривобоков В. В.,  
Каллистов О. В., Френкель С. Я.*

Для сополимеров стирол — акрилонитрил, полученных гетерофазной сополимеризацией в осадителе, впервые изучены гидродинамические характеристики их растворов и светорассеяние в ряде растворителей. Выявлен ряд гидродинамических и конформационных аномалий в поведении растворов фракций гетерофазного образца, которые интерпретируются в терминах микроблочной структуры цепей, выявляемой также методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Определяющими факторами при этом являются характер взаимодействия используемых растворителей с разнородными микроблоками дифильного сополимера (ДФ — общий растворитель, метилэтилкетон обладает селективностью по отношению к стирольным звеньям макроцепи), а также несовместимость разнородных микроблоков, приводящая к избыточному набуханию клубков.

Существующие литературные данные о поведении сополимеров стирола (Ст) с акрилонитрилом (АН) в растворах относятся, как правило, к сополимерам, полученным в массе при начальных степенях превращения (5—10%) с ММ в интервале  $1 \cdot 10^4$ — $2 \cdot 10^5$  [1—3]. Для этих условий получены достаточно надежные калибровочные соотношения типа Марка — Куна — Хаувинка, позволяющие рассчитывать молекулярные параметры (ММ, ММР) и проводить оценку размеров и формы макромолекулярного клубка. Вместе с тем известны способы проведения реакции сополимеризации, которые приводят к образованию весьма высокомолекулярных продуктов ( $M \geq 10^6$ ). К таким способам относится гетерофазная сополимеризация мономеров в среде специально введенных осадителей.

Данный метод представляет определенный практический интерес, так как в ряде случаев способен облегчить технологический процесс, а также повысить прочностные характеристики и теплостойкость сополимеров за счет повышенного вхождения АН в макроцепи сополимера. Вследствие того что реакция одновременно протекает в нескольких фазах сложной системы, каждая из которых характеризуется своей концентрацией мономера, инициатора, живых цепей и т. д., образующиеся сополимеры обладают полидисперсностью как по ММ, так и по составу, т. е. являются композиционно неоднородными [4].

В существующей литературе относительно подробно изучены кинетические аспекты гетерофазной сополимеризации, в то время как молекулярные характеристики образующихся сополимеров исследованы недостаточно. В связи с этим изучение подобных продуктов сополимеризации представляет также самостоятельный теоретический интерес.

В данной работе представлены результаты исследования гидродинамических и молекулярных характеристик и светорассеяния растворов сополимеров Ст — АН, полученных в осадителе.

Статистический сополимер Ст — АН получен сополимеризацией в гептане в присутствии инициатора ДАК в количестве  $0,0125 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  при соотношении Ст к АН в исходной смеси 75 : 25 вес.%. Процесс проводили при  $323 \pm 0,1 \text{ K}$  до конверсии 70%. Фракционирование осуществляли методом последовательного осаждения из 1%-ного раствора в метиленхлориде метиловым спиртом. Данная система предложена Глэкнером [5] для разделения сополимеров Ст — АН с содержанием АН в интервале 30 — 45 мол.% по ММ. Состав фракций определяли по содержанию АН элементным анализом на азот и по СНN-анализу. Характеристические вязкости фракций определя-

ли в метилэтилкетоне (МЭК) при  $303 \pm 0,1$  К и в ДМФ при  $293 \pm 0,1$  К в вискозиметре Уббелодде. Величину  $[\eta]$  получали обычным методом графической экстраполяции значений  $\eta_{уд}/c$  к нулевой концентрации. При измерениях высокомолекулярных фракций ( $[\eta] > 4,0$ ) учитывали зависимость  $[\eta]$  от градиента скорости [6]. Седиментационные измерения проводили в ультрацентрифуге MOM-3170, снабженной оптической схемой Филлота – Свенссона в растворителях МЭК и ДМФ при 293 К и центробежном ускорении  $130\,000\ g$ .

Таблица 1

Характеристика фракций образца гетерофазного сополимера

Фракция, №	Вес. доля, $w_i$	Содержание АН, вес. %		МЭК			ДМФ			
		элементный анализ	СНН-анализ	$[\eta]_{q \rightarrow 0} \cdot 10^4, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S_0$ , ед. Сведберга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{q \rightarrow 0} \cdot 10^4, \text{ м}^3/\text{кг}$	$S_0$ , ед. Сведберга	$M_{S\eta} \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-6}$
1	0,18	30,7	30,1	11,3	36,4	4,15	12,8	7,5	3,61	2,8
2	0,18	29,4	30,5	10,5	24,4	2,20	9,2	7,14	2,85	
3	0,05	29,4	30,3	8,0	—	—	9,0	7,1	2,82	
4	0,09	29,8	29,7	6,4	12,2	0,61	8,5	5,8	2,01	0,5
5	0,13	29,4	29,6	3,3	11,4	0,40	3,8	5,0	1,10	
6	0,04	29,6	29,1	2,7	—	—	3,1	5,9	1,25	
7	0,19	30,1	29,9	1,6	9,6	0,22	1,8	5,5	0,88	0,2
8	0,13	27,3	27,3	0,6	7,7	0,09	0,6	3,5	0,25	
Исходный сополимер	Эксперимент	29,0	28,4	6,7	13,4	0,73	7,0	6,25	2,53	0,9
	Расчет	29,24	29,34	5,8	—	—	6,22	5,91	—	

Исключение концентрационных эффектов, а также эффектов гидростатического сжатия и секториального разбавления проводили стандартным методом, расчет распределений по коэффициентам седиментации — по методу фиксированной координаты. ММ рассчитывали по инварианту Флори – Манделькерна

$$M_{S\eta}^{1/3} = \frac{S_0[\eta]^{1/3}\eta_0 N_A}{\Phi^{1/3} P^{-1} (1 - \bar{v}\rho)}$$

где  $S_0$  — константа седиментации;  $N_A$  — число Авогадро;  $\eta_0$  и  $\rho$  — вязкость и плотность растворителя, измеренные экспериментально (для МЭК  $\eta_0 = 0,407 \cdot 10^{-3}$  Па·с и  $\rho = 0,799 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; для ДМФ  $\eta_0 = 0,882 \cdot 10^{-3}$  Па·с и  $\rho = 0,943 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>);  $\bar{v}$  — удельный парциальный объем сополимера, определенный пикнометрически и равный  $0,883 \cdot 10^{-3}$  и  $0,901 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/кг для МЭК и ДМФ соответственно;  $\Phi^{1/3} P^{-1}$  принимали равным  $2,5 \cdot 10^6$ . Измерения светорассеяния ряда фракций проводили на приборе ФПС-3М с фотоэлектрической регистрацией интенсивности рассеяния в интервале углов  $\theta = 40 - 150^\circ$  при  $\lambda = 546$  нм в поляризованном свете. Рефрактометрические измерения проводили на приборе ИРФ-23. Светорассеяние и рефракцию измеряли в трех растворителях: МЭК, ДМФ и хлорбензоле. Растворители перед использованием перегоняли и обеспыливали через фильтр Шотта № 4. ДМФ использовали для измерений свежеперегоненным.

Рабочие растворы перед измерением светорассеяния подвергали очистке ультрацентрифугированием (скорость вращения ротора  $4,2 \cdot 10^3$  рад/с, время 1800 с). Спектры мутности ряда растворов записывали на спектрофотометре «Spectord UV-VIS» в интервале длин волн от 400 до 780 нм. Рабочая концентрация растворов  $c = 0,6$  вес.%, длина кюветы  $l = 1 \cdot 10^{-2}$  м.

Как было установлено нами ранее, исходный сополимер, в силу особенностей гетерофазного способа синтеза, обладает широким распределением по ММ и составу. Проведение фракционирования его в системе, чувствительной к ММ и нечувствительной к составу, показало, что хотя выделенные фракции характеризуются практическим постоянством среднего содержания АН (табл. 1), они, как показали результаты исследования композиционной однородности методом тонкослойной хроматографии, имеют довольно широкое распределение по составу. Расчет полидисперсности по ММ на основе полученных седиментограмм показал, что для всех фракций, кроме двух (наиболее высокомолекулярных), отношение  $M_w/M_n$  находится в пределах 1,3–1,5. Значения  $S_0$  фракций, измеренных как в МЭК, так и в ДМФ и рассчитанных из графического фракционирования исходного образца, совпадают в пределах ошибки эксперимента. В качестве примера в табл. 2 даны результаты измерений в ДМФ.

Микроструктура цепей, определенная методом ЯМР <sup>13</sup>C, характеризу-

ется наличием последовательностей как Ст- так и АН-звеньев, что позволяет сделать вывод о микроблочности цепей в отличие от статистической структуры тех же сополимеров, но полученных в гомофазных условиях (в массе). Обнаруженная микроблочность обуславливает ряд гидродинамических и конформационных аномалий в поведении растворов фракций в МЭК и ДМФ, которые не наблюдаются для исследованных в литературе [7, 8] растворов статистических (с 38,3 мол. % АН) и чередующихся (50 : 50) сополимеров Ст — АН, полученных в массе на малых конверсиях.

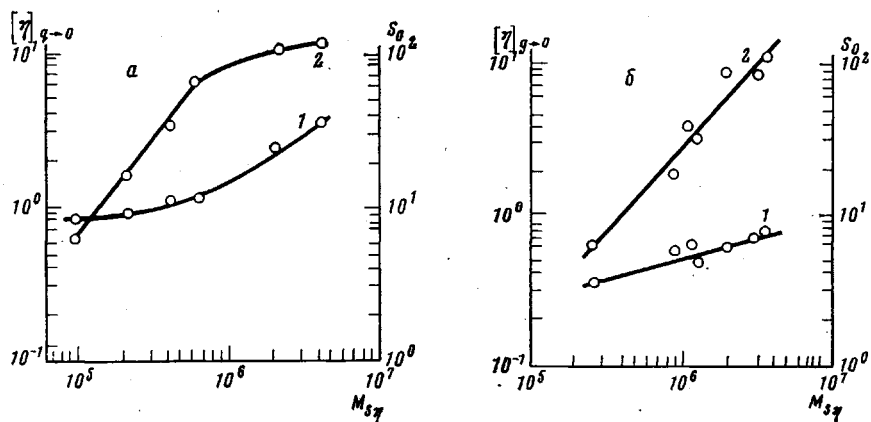


Рис. 1. Логарифмические зависимости  $S_0$  (1) и  $[\eta]$  (2) от  $M_{Sn}$  для фракций в МЭК (а) и в ДМФ (б)

Так, по данным табл. 1 на рис. 1 представлены логарифмические зависимости  $S_0(M)$  и  $[\eta](M)$  для фракций в МЭК и ДМФ. Как видно из графиков, начальные наклоны отрезков почти одинаковы (участок I в МЭК), но с увеличением ММ фракций, начиная со значений  $[\eta] \geq 4$  ( $[\eta]_{q \rightarrow 0} \geq 6,4$ ), наблюдается отклонение от линейности в МЭК, тогда как в ДМФ этого не обнаружено. Обработкой зависимостей  $[\eta](M)$  и  $S_0(M)$  по методу наименьших квадратов были определены параметры  $k_\eta$ ,  $a$ ,  $k_s$ ,  $b$  в уравнениях, связывающих  $[\eta]$  и  $S_0$  с ММ для обоих растворителей. Рассчитанные значения можно представить следующими уравнениями типа Марка — Куна — Хаувинка для интервала ММ  $10^5 - 10^7$ : для МЭК

Таблица 2

Значения  $S_0$ , полученные путем графического фракционирования и прямого определения для каждой фракции в ДМФ

Фракция, №	$w_i$	$S_{0\text{эксп}}$	$S_{0\text{расч}}$	Фракция, №	$w_i$	$S_{0\text{эксп}}$	$S_{0\text{расч}}$
		ед. Сведберга				ед. Сведберга	
1	0,18	7,50	8,2	5	0,13	5,00	6,3
2	0,18	7,14	7,2	6	0,04	5,90	6,0
3	0,05	7,14	7,2	7	0,19	5,55	5,5
4	0,09	5,80	6,9	8	0,13	3,50	3,8

$[\eta] = 3,4 \cdot 10^{-7} M^{1,24}$  (участок I)  $[\eta] = 1,01 \cdot 10^{-1} M^{0,3}$  (участок II);  $S_0 = 3,5 \cdot 10^{-2} M^{0,28}$ ; для ДМФ  $[\eta] = 1,7 \cdot 10^{-7} M^{1,21}$ ;  $S_0 = 14,8 \cdot 10^{-2} M^{0,26}$ . Столь высокие значения экспонент  $a$ , по-видимому, обусловлены тем, что несовместимость Ст- и АН-микроблоков приводит к дополнительному набуханию клубков из-за взаимного отталкивания разнородных звеньев (явление наведенной жесткости). При увеличении ММ наклон кривой в МЭК (участок II) уменьшается, в то время как в ДМФ сохраняется постоянным. Наблюдаемые отличия связаны с различным характером взаимодействия используемых растворителей с разнородными звеньями дифильного сополимера Ст — АН. В то время как ДМФ является общим растворителем для обоих гомополимеров, МЭК проявляет селективность

по отношению к Ст-звеньям, вызывая внутримолекулярное осаждение нерастворимых АН-микроблоков («выпадение на себя»), при этом макромолекула в растворе удерживается растворимыми Ст-блоками. Нский дуализм в проявлении микроблочности выявляется при высоких ММ: в этом случае АН-микроблоки играют роль участков внутримолекулярной вулканизации (по полной аналогии с карбоксильными группами в сополимерах метилметакрилата с метакриловой кислотой, исследованных в работе [9]). С увеличением ММ эффекты сегрегации усиливаются и соответственно вулканизационное поджатие молекулярных клубков преодолевает тенденцию к разбуханию, вызванную теми же причинами. Начиная с некоторых «критических» ММ размеры клубков существенно

Таблица 3

Результаты рефрактометрических измерений

Растворитель	$n_0$	$\nu$	$\frac{\nu_{ПС} - \nu_{ПАН}}{\nu}$	$\nu_{ПС}$	$\nu_{ПАН}$
МЭК	1,377	0,180	0,500	0,222	0,132
ДМФ	1,430	0,128	0,676	0,171	0,085
Хлорбензол	1,525	0,055	1,472	0,081	0

уменьшаются; это следует из того, что наклон участка II в МЭК снижается ( $a=0,3$ ), а в ДМФ сохраняется прежним. Подобный характер зависимости не является экзотическим; он типичен для макромолекул, содержащих группы (в данном случае АН-олигоады), способные к избирательным взаимодействиям. Многочисленные примеры подобного поведения можно найти в известной монографии Е. А. Бектурова [10]. Как следует из данных табл. 1, значения  $M_{sn}$  в ДМФ в 1,5–3 раза выше, чем в МЭК. Причиной установленных расхождений, очевидно, являются способность ДМФ сольватировать АН-звенья сополимерной цепи с образованием ассоциатов, представляющих собой комплексы по типу ДМФ (донор) — АН (акцептор) [11], и эффекты сегрегации.

Изучение светорассеяния растворов отдельных фракций и нефракционированного образца проводили с целью получения значений  $M_w$  и оценки композиционной неоднородности (КН) (параметров  $P$  и  $Q$ ). В соответствии с теорией светорассеяния сополимеров Бушук и Бенуа величина кажущейся молекулярной массы ( $M_k$ ), измеренной в нескольких растворителях с различными инкрементами показателей преломления, выражается уравнением

$$M_k = M_w + 2P \left( \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right) + Q \left( \frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} \right)^2 \quad (1)$$

Здесь  $\nu_A, \nu_B, \nu$  — инкременты показателей преломления гомополимеров А, В и сополимера соответственно. В общем случае подобная зависимость выражается параболой, форма которой и расположение относительно осей координат определяются величинами  $M_w, P$  и  $Q$ . Параметр  $P$  характеризует изменение состава макромолекул сополимера с изменением их ММ. При этом  $P \geq 0$  в зависимости от того, какая из компонент преобладает в высокомолекулярной фракции сополимера.

Параметр  $Q$  характеризует суммарную КН и всегда  $Q > 0$ . Для композиционно однородного сополимера  $P$  и  $Q$  равны нулю. Измерения интенсивности рассеяния света проводили в трех растворителях: МЭК, ДМФ и хлорбензоле в интервале рабочих концентраций  $c=5-0,7$  кг/м<sup>3</sup>. Оптические характеристики растворов и растворителей приведены в табл. 3. Значения  $\nu_{ПС}$  и  $\nu_{ПАН}$  рассчитаны по уравнениям Гладстона — Дейла:  $\nu = (1/d_2)(n_1 - n_2)$ , где  $n_1, n_2$  — показатели преломления полимера и растворителя,  $d_2$  — плотность полимера. В соответствии с работой [12] принимали для ПС  $n=1,61$  и  $d_2=1,05 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; для ПАН  $n=1,525$  и  $d_2=1,12 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>;

Снятые спектры мутности растворов указали на повышенную оптическую плотность растворов в хлорбензоле ( $D=0,7$ ) (рис. 2, кривая I), при

этом в МЭК и ДМФ  $D=0$  (рис. 2. кривые 2 и 3), что свидетельствует об отсутствии в МЭК и ДМФ больших частиц (по крайней мере частиц с радиусом больше 0,03 мк, что соответствует нижней границе чувствительности метода спектра мутности). При исследовании светорассеяния проводили как техническую очистку растворов (фильтрованием через фильтр Шотта № 4), так и центрифугирование. После очистки ультрацентрифугированием  $D=0$  в хлорбензоле (рис. 2, кривая 1'). Индикатри-

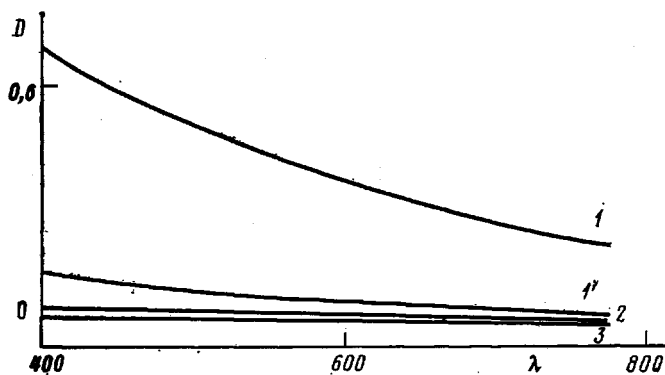


Рис. 2. Спектры оптической плотности растворов сополимера в хлорбензоле (1, 1'), в МЭК и в ДМФ (2, 3) до (1-3) и после ультрацентрифугирования (1')

сы рассеяния исходного гетерофазного образца ( $[\eta]_{q \rightarrow 0} = 8,5$ ) и его фракции ( $[\eta] = 0,6$ ) приведены на рис. 3. Как видно из этих рисунков, кривые рассеяния не центрифугированных растворов имеют S-образный вид, который частично «исправляется» после дополнительной очистки растворов центрифугированием (рис. 3, а, кривая 2). При этом значениям  $M_w$ , определенные экспериментально по кривой 2 и по экстраполяционным

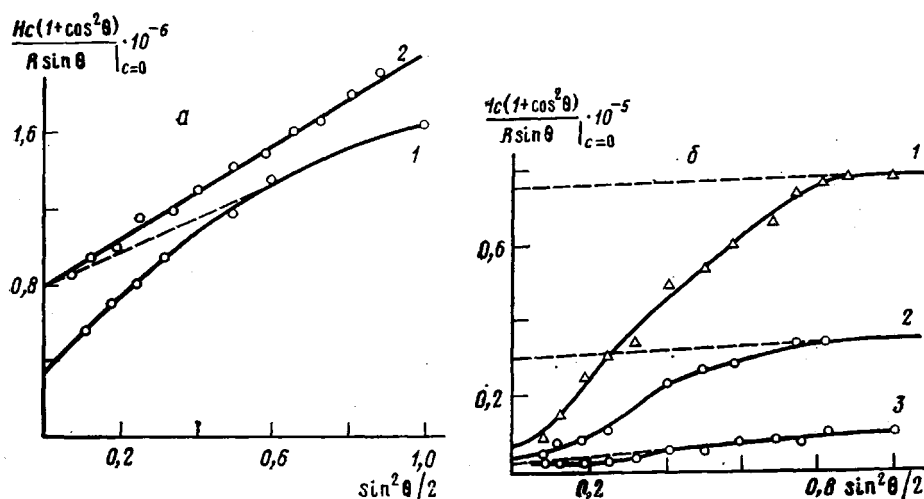


Рис. 3. Индикатрисы рассеяния раствора гетерофазного сополимера в МЭК (а) и нецентрифугированных растворов фракции 8 (б): а - 1 - до, 2 - после центрифугирования; б - 1 - МЭК, 2 - ДМФ, 3 - хлорбензол, экстраполяционные построения выполнены пунктиром

значениям части кривой 1, относящейся к большим углам  $\theta$ , удовлетворительно совпадают. Этот факт использовался нами при определении  $M_w$  нецентрифугированных растворов.

Сложный вид экспериментальных зависимостей  $(Hc/R_0)(1+\cos^2 \theta) - \sin^2 \theta/2$  подтверждает, согласно существующей точке зрения [13], нали-

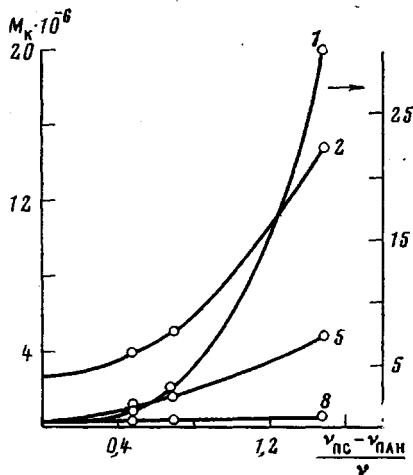


Рис. 4. Зависимость  $M_k$  от оптического параметра для исходного сополимера (1) и его фракций (2, 5, 8). Номера кривых соответствуют номерам фракций в табл. 4

ПС со сравнительно узким распределением размеров и с ММ до  $15 \cdot 10^6$  получены обычные диаграммы Зимма. Причина дополнительного искажения графика в растворах ДМФ, кроме того, может быть связана с образованием ассоциатов типа ДМФ — АН, которые, естественно, не «убираются» при центрифугировании растворов и могут завышать значения  $M_k$ . Подобная деформация кривой рассеяния также наблюдалась в работе [8] для растворов чередующихся сополимеров Ст — АН (50 : 50) и для гомо-ПАН в ДМФ [16].

Учитывая изложенное, для определения  $M_w$  фракций, например фракции 8 (рис. 3, б), мы использовали построения, приведенные на рис. 3, а, и в случае необходимости проводили ультрацентрифугирование раствора. Полученные таким образом значения  $M_k$  позволяют построить параболическую

зависимость в растворах по крайней мере двух групп частиц, существенно отличающихся по ММ и размерам и, по-видимому, состоящих из молекулярно-дисперсного «истинного» раствора и микродисперсной части. При этом S-образный характер кривых рассеяния указывает на полидисперсность низкомолекулярной части полимера [14]. Наблюдаемая нами для всех систем сильная зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  от угла  $\theta$  также указывает на полидисперсность изучаемых фракций по размерам молекулярных и, возможно, надмолекулярных частиц. Появление подобных S-образных зависимостей  $(Hc/R_\theta)(1 + \cos^2 \theta) - \sin^2 \theta/2$  было отмечено в ряде работ [14, 15], однако, как следует из данных работы [13], форма диаграммы Зимма не всегда указывает на содержание микродисперсий в растворе. Так, при измерении светорассеяния специально синтезированных гелей

Таблица 4

Результаты расчета  $M_w$ ,  $P$  и  $Q$  образцов

Образец	$M_k \cdot 10^{-6}$			$M_w \cdot 10^{-3}$	$P \cdot 10^{-6}$	$Q \cdot 10^{-6}$	$M_{Sn} \cdot 10^{-3}$
	МЭК	ДМФ	хлорбензол *				
Фракция 2	4,0	5,0	15,0	2,80	2,80	8,2	2,20
Фракция 5	1,2	1,8	5,0	0,54	0,50	1,7	0,40
Фракция 8	0,13	0,4	0,6	0,16	0,02	0,8	0,09
Исходный сополимер	1,2	3,0	30,0	0,90	5,80	25,0	0,73

\* В хлорбензоле вследствие очень малой величины  $v$  (низкой интенсивности рассеяния) погрешность в определении  $M_k$  может быть значительной.

ческую зависимость  $M_k$  от  $(v_A - v_B)/v$  (рис. 4) и определить  $M_w$  по уравнению (1). Соответствующие данные для исходного гетерофазного образца и трех его фракций приведены в табл. 4.

Как видно из табл. 4, удовлетворительное совпадение значений  $M_w$  и  $M_{Sn}$  указывает на достаточную корректность проведения расчетов ММ по данным седиментации, вязкости и светорассеяния. Данные табл. 4 показывают, что КН фракций неодинакова и возрастает с увеличением их ММ в согласии с предложенной интерпретацией искажений соотношений Марка — Куна — Хаувинка в МЭК. Подобные результаты справедливы в случае, когда выбранная для фракционирования система растворитель —

осадитель не обладает чувствительностью к составу и разделению сополимера происходит только по ММ.

Наибольшей полидисперсностью по составу обладает нефракционированный гетерофазный сополимер. Параметры  $P$  и  $Q$  в этом случае имеют наибольшие значения. Нами проводилась оценка КН данного образца методом «невидимок» с использованием скоростной седиментации по принципу двух оптических схем [17]. Результаты также подтверждают данные светорассеяния о высокой КН образца. Однако, как указывается в работе С. Я. Френкеля с сотр. [18], поскольку параметр  $Q$  не является «чистым» параметром КН из-за чувствительности его к полидисперсности по ММ, это обстоятельство затрудняет установление количественной связи между  $Q$  и другими независимыми параметрами, чувствительными к полидисперсности по составу.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shimura I., Mita I., Kambe H. J. *Polymer Sci.*, 1964, v. 2, № 4, p. 403.
2. Baumann H., Lange H. *Angew. Makromolek. Chemie*, 1969, B. 9, № 98, S. 16.
3. Glöckner G. *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1976, B. 27, H. 7, S. 361.
4. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.: Наука, 1965, с. 202.
5. Glöckner G., Francuskiewicz F., Möller K. D. *Plaste und Kautschuk*, 1971, B. 18, № 9, S. 654.
6. Каллистов О. В., Штенников И. Н. *Высокомолек. соед.*, 1959, т. 1, № 6, с. 842.
7. Казанская В. Ф., Беляев В. М. *Высокомолек. соед. А*, 1978, т. 20, № 11, с. 2511.
8. Sincu C. *Euror. Polymer J.*, 1974, v. 10, № 1, p. 29.
9. Панов Ю. Н., Куралова Н. Т., Френкель С. Я. *Высокомолек. соед. Б*, 1973, т. 15, № 6, с. 440.
10. Бекгуров Е. А. *Тройные полимерные системы в растворах*. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 95.
11. Spritzer C. *J. chim. phys. et phys.-chim. biel.*, 1971, v. 68, № 2, p. 340.
12. Dautzenberg H. *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1974, B. 25, H. 1, S. 19.
13. Lange H. *Kolloid-Z. und. Z. für Polymere*, 1970, B 240, H. 1-2, S. 747.
14. Эскин В. Е. *Рассеяние света растворами полимеров*. М.: Наука, 1973, с. 110.
15. Francuskiewicz F., Glöckner G. *Acta Polymerica*, 1979, B. 30, H. 4, S. 204.
16. Опуон Р. F. J. *Polymer Sci.*, 1959, v. 37, № 131, p. 315.
17. Кривобок В. В., Френкель С. Я. *Высокомолек. соед. Б*, 1980, т. 22, № 2, с. 128.
18. Мягченков В. В., Куренков В. Ф., Френкель С. Я. *Докл. АН СССР*, 1968, т. 181, № 1, с. 147.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»  
Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19.III.1981

#### HYDRODYNAMIC CHARACTERISTICS AND LIGHT SCATTERING OF SOLUTIONS OF COPOLYMER OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE OBTAINED IN THE PRECIPITATOR

*Ganicheva S. I., Belyaev V. M., Krivobokov V. V.,  
Kallistov O. V., Frenkel' S. Ya.*

#### Summary

The hydrodynamic characteristics of solutions of styrene - acrylonitrile copolymers synthesized by heterophase copolymerization in a precipitator and their light scattering in some solvents have been studied. Some hydrodynamic and conformational anomalies in behaviour of solutions of fractions of heterophase samples were observed being interpreted in terms of microblock structure of chains studied also by  $^{13}\text{C}$  NMR method. The main factors are the character of the interaction of used solvents with various microblocks of diphilic copolymer (DMFA is the general solvent, while methylethyl ketone is selective to styrene units of the chain) and the incompatibility of different microblocks resulting in excessive swelling of coils.