

УДК 541.64:547 (538.141+39)

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ**

Василова О. И., Кучер В. Р.

Методами вискозиметрии и светорассеяния исследованы разбавленные растворы тройных сополимеров стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом различного состава. Определены постоянные K_v и a уравнения Марка – Куна – Хаувинка в этилбензоле, толуоле, бензоле, хлороформе, хлорбензоле, метилэтилкетоне, ТГФ, 1,2-дихлорэтане, 1,4-диоксане, пиридине, ДМФ, ДМСО при $30 \pm 0,1^\circ$. Экстраполяцией линейных зависимостей $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_v = f(a)$ и Штокмайера – Фиксмана найдены согласующиеся (в пределах $\sim 2\text{--}7\%$) значения K_v . Рассчитаны невозмущенные размеры макромолекул \bar{h}_v^2/\bar{M}_w и сопоставлены с вычисленными по аддитивности. Обнаружено, что содержание в исходной мономерной смеси >44 мол. % акрилонитрила приводит к образованию макромолекул тройных сополимеров, обладающих заметным дополнительным близкодействием.

Исследования молекулярных характеристик тройных сополимеров весьма немногочисленны [1–3] и сколько-нибудь систематические данные в литературе практически отсутствуют.

В настоящем сообщении приведены результаты продолженных нами исследований [3] по изучению закономерностей изменения характеристической вязкости $[\eta]$ при изменении молекулярной массы \bar{M}_w , значений постоянных K_v и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, K_v и невозмущенных размеров \bar{h}_v^2/\bar{M}_w тройных сополимеров стирола с акрилонитрилом (АН) и метилметакрилатом (ММА) с целью выяснения зависимостей названных характеристик от состава сополимеров.

Для исследования были взяты тройные сополимеры стирола с АН и MMA, полученные радикальной сополимеризацией в масле по методике [3] в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила при 75° и глубине превращения $10 \pm 1\%$. Средний состав исследуемых сополимеров, определенный методами ИК- и масс-спектроскопии [4], и состав исходной мономерной смеси приведены в табл. 1.

Степень полидисперсности $U = \bar{M}_w/\bar{M}_n - 1$ исходных образцов, рассчитанная по кривым MMP, равна 0,58–0,55 [3], степень общей химической неоднородности $Q/Q^{\max} \sim 60\%$ [5].

Таблица 1
Состав исходных мономерных смесей и полученных сополимеров

Сополимер, №	Средний состав сополимеров						Состав исходной мономерной смеси, мол. доли		
	Вес. доли			Мол. доли					
	стирол	АН	MMA	стирол	АН	MMA	стирол	АН	MMA
3	0,8067	0,1411	0,0522	0,7089	0,2433	0,0478	0,8000	0,1600	0,0400
4	0,6617	0,2144	0,1239	0,5457	0,3469	0,1063	0,4925	0,4060	0,1015
5	0,5887	0,2338	0,1776	0,4776	0,3725	0,1498	0,3500	0,5200	0,1300
6	0,2563	0,2708	0,4730	0,2002	0,4153	0,3845	0,0500	0,7600	0,1900
7	0,2895	0,1454	0,5651	0,2490	0,2454	0,5056	0,1100	0,4450	0,4450
8	0,2956	0,0736	0,6308	0,2696	0,1318	0,5986	0,1750	0,1650	0,6600

Изучаемые фракции получали в условиях [3] разделения по молекулярной массе постепенным осаждением метанолом из 0,5%-ных растворов в метилэтилкетоне (сополимеры 3–5, 7, 8) и ДМФ (сополимер 6) по ускоренной методике Алфрея – Марка [6]. Средний состав исследуемых фракций, определенный методом ИК-спектроскопии [4], соответствовал в пределах ~2 от. % среднему составу исходных образцов.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ растворов измеряли по общепринятой методике [6] с помощью вискозиметра типа Оствальда при $30 \pm 0,1^\circ$. В качестве растворителей использовали очищенные этилбензол, толуол, бензол, хлороформ, хлорбензол, метилэтилкетон, ТГФ, 1,2-дихлорэтан, 1,4-диоксан, пиридин, ДМФ, ДМСО.

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 [7]

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

где P_A , P_B , Q_A , Q_B , R – параметры химической неоднородности тройного сополимера; v , v_A , v_B , v_C – инкременты показателей преломления растворов сополимера и А, В, С – компонентов (гомополимеров), входящих в сополимер, соответственно.

Приведенную избыточную интенсивность рассеяния света измеряли при помощи фотоэлектрического прибора ФПС-3 в неполяризованном свете при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ и $30 \pm 0,1^\circ$. Растворы и растворители обесцвечивали фильтрованием через фильтр 5G, к которому во избежание улетучивания растворителей был припаян колпак со щипцами диаметром 10 мм. Данные светорассеяния обрабатывали двойной экстраполяцией [7].

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

Результаты измерений $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций изучаемых сополимеров представлены на рис. 1.

Как видно, логарифмы измеренных значений $[\eta]$, нанесенные на график как функции логарифмов соответствующих ММ, дают во всем исследуемом интервале прямые линии. Обработкой графического материала (рис. 1) методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона прямых и их начальным ординатам определены постоянные a и K , в известном уравнении Марка – Куна – Хаувинка, значения которых приведены в табл. 2.

Обнаружено, что растворители ароматического ряда весьма чувствительны к содержанию акрилонитрильных звеньев в исследуемых сополимерах, и образцы 4–7, содержащие $\geq 24,5$ мол. % АН нерастворимы в этилбензоле, толуоле, бензоле. Для образцов с меньшим количеством звеньев АН (сополимеры 3 и 8) названные растворители являются термодинамически хорошими и по качеству располагаются в ряд этилбензол < толуол < бензол (табл. 2). Наблюданное закономерное уменьшение величины a в хлорбензоле (от 0,72 до 0,56 и от 0,75 до 0,61 для образцов 3–5 и 8, 7 соответственно), а также нерастворимость сополимера 6 говорят о постепенном ухудшении термодинамического качества этого растворителя с увеличением содержания АН в сополимерных цепочках. Сравнительно с этилбензолом, толуолом и бензолом состав растворимых в хлорбензоле сополимеров смешен в сторону увеличения АН (от ~24,3 до ~37,3 мол. %) (табл. 2). Вероятно, это обусловлено главным образом большей полярностью хлорбензола.

Поведение макромолекул изучаемых сополимеров в 1,4-диоксане подобно их поведению в хлорбензоле, о чем свидетельствует аналогичная закономерность изменения значений a для этих растворителей (уменьшение от 0,72 до 0,60 и от 0,76 до 0,69 для образцов 3–5 и 8, 7 соответственно, а также нерастворимость образца 6) (табл. 2).

Из представленных данных следует, что хлороформ, 1,2-дихлорэтан, ТГФ, метилэтилкетон, ДМФ и пиридин являются термодинамически хорошими растворителями для всех исследуемых образцов. По термодинамическому качеству названные растворители располагаются в следующие ряды: хлороформ, ТГФ > 1,2-дихлорэтан, пиридин > метилэтилкетон, ДМФ (сополимер 3); пиридин > хлороформ, 1,2-дихлорэтан > ТГФ > ДМФ > ме-

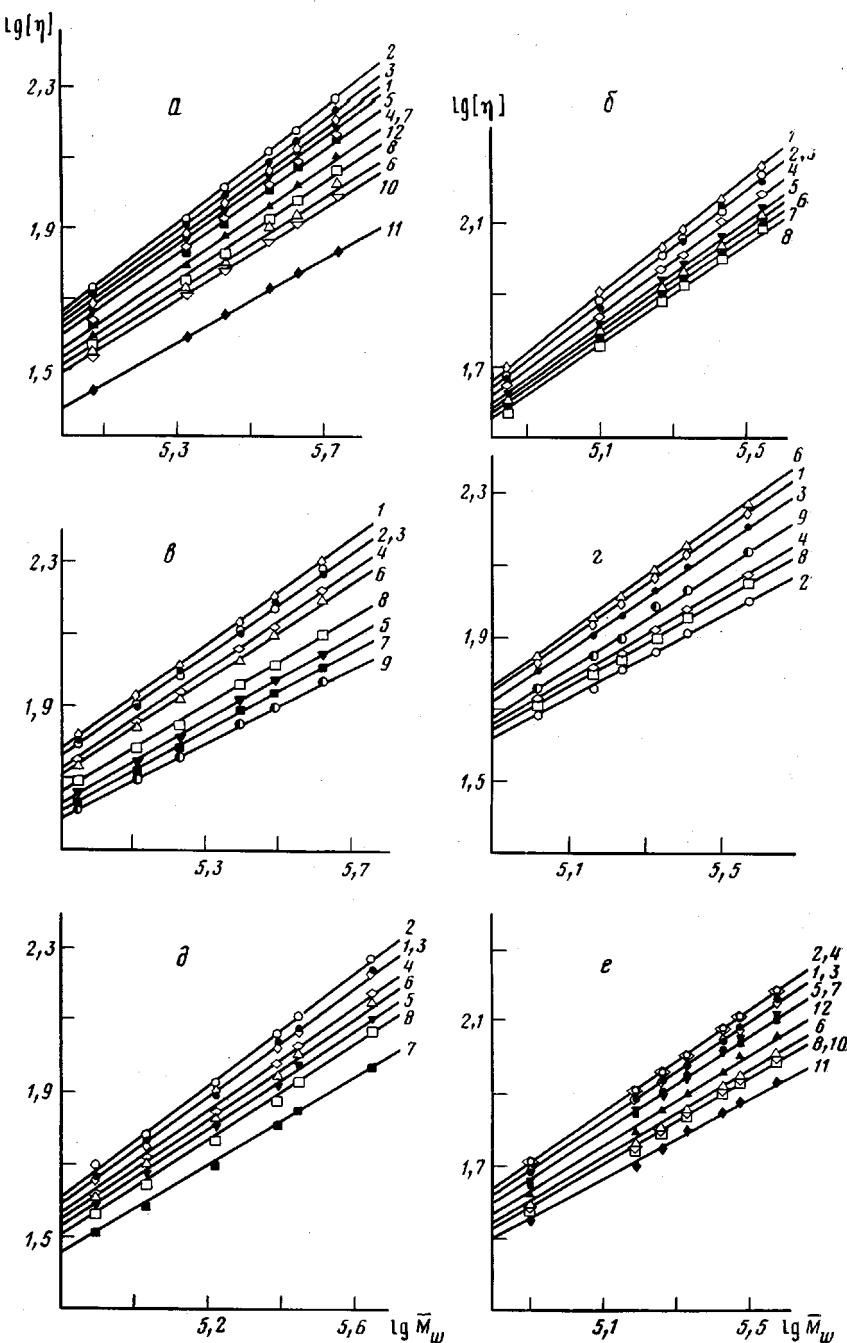


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta] = f(\lg \bar{M}_w)$ для фракций сополимеров 8 (а), 4 (б), 5 (с), 6 (д), 7 (е) и 3 (ж) в пиридине (1), хлороформе (2), 1,2-дихлорэтане (3), ТГФ (4), 1,4-диоксане (5), ДМФ (6), хлорбензоле (7), метилэтилкетоне (8), ДМСО (9), толуоле (10), этилбензоле (11) и бензole (12)

тилэтилкетон (сополимеры 4, 5); ДМФ > пиридин > 1,2-дихлорэтан > ТГФ > метилэтилкетон > хлороформ (сополимер 6); хлороформ > пиридин, 1,2-дихлорэтан > ТГФ > ДМФ > метилэтилкетон (сополимер 7); хлороформ > 1,2-дихлорэтан > пиридин > ТГФ > метилэтилкетон > ДМФ (сополимер 8). Как видно из экспериментальных значений а, термодинамическое средство к хлороформу, 1,2-дихлорэтану, метилэтилкетону, ТГФ и пиридину лучше для сополимеров с большим содержанием звеньев стирола и ММА (сополимеры 3 и 7, 8) и закономерно уменьшается с увеличением количества звеньев АН (сополимеры 4–6). Для ДМФ, наоборот, наблюдается

Таблица 2

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

Растворитель	$K_v \cdot 10^2$, мл/г	a	$K_v \cdot 10^2$, мл/г	a	$K_v \cdot 10^2$, мл/г	a	$K_v \cdot 10^2$, мл/г	a	$K_v \cdot 10^2$, мл/г	a	Значения a						
	сополимер 3		сополимер 4		сополимер 5		сополимер 6		сополимер 7		сополимер 8		сополимер 1	сополимер 2	ПС	ПАН	ПММА
													[8, 9]				
Этилбензол	4,15	0,60	Нераство- рим		Нераство- рим		Нераство- рим		Нераство- рим		4,69	0,55	–	–	–	–	–
Толуол	2,29	0,66	То же		То же		То же		То же		1,55	0,66	0,67	0,61	0,72	–	0,73
Бензол	1,92	0,68	»		»		»		»		0,82	0,73	–	–	–	–	0,79
Хлороформ	1,13	0,74	1,33	0,73	1,67	0,72	10,14	0,54	0,87	0,76	0,48	0,79	0,73	0,74	0,76	–	0,82
Хлорбензол	1,31	0,72	2,31	0,67	7,16	0,56	Нераство- рим		3,40	0,61	0,70	0,75	–	–	–	–	–
Метилэтилкетон	2,29	0,66	2,78	0,65	4,05	0,62	6,43	0,58	2,18	0,66	1,32	0,68	0,64	0,66	0,57	–	0,72
ТГФ	1,13	0,74	1,61	0,71	2,46	0,69	6,01	0,59	1,22	0,72	0,70	0,75	0,75	0,74	–	–	–
1,2-Дихлорэтан	1,25	0,73	1,33	0,73	1,67	0,72	2,86	0,67	0,94	0,75	0,54	0,78	0,72	0,73	–	–	–
1,4-Диоксан	1,31	0,72	1,87	0,69	5,21	0,60	Нераство- рим		1,61	0,69	0,64	0,76	0,71	0,70	–	–	–
Пиридин	1,25	0,73	1,23	0,74	1,52	0,73	2,29	0,70	0,94	0,75	0,59	0,77	0,73	0,73	–	–	–
ДМФ	2,37	0,66	2,08	0,68	2,36	0,68	1,97	0,71	1,52	0,70	1,43	0,67	0,66	0,68	0,63	0,72	–
ДМСО	Нераство- рим	Нераство- рим	9,65	0,53	3,73	0,64	Трудно растворим *		Нераство- рим		–	–	–	–	–	–	

* В ДМСО растворимы лишь фракции с $\bar{M}_w \leqslant 80\,000$,

Примечание. Сополимеры 1 и 2 имеют состав стирол : АН : ММА = 0,71 : 0,16 : 0,13 и 0,57 : 0,23 : 0,20 мол. долей соответственно. Значение a для этих сополимеров во всех растворителях, кроме пиридина и 1,2-дихлорэтана, взяты из работы [3], а в пиридине и 2-дихлорэтане определены по методикам, аналогичным приведенным в работе [3].

улучшение термодинамического качества с увеличением содержания АН в исследуемых образцах (сополимеры 3–6 и 6–8).

Замечено, что ДМСО является термодинамически хорошим растворителем лишь для образцов 5, 6, содержащих >37 мол.% звеньев АН. С увеличением содержания последних термодинамическое сродство к растворителю растет, что следует из найденного увеличения значений a от 0,53 до 0,64 для сополимеров 5 и 6 соответственно (табл. 2). Весьма интересно, что в ДМСО растворимы лишь низкомолекулярные фракции ($\bar{M}_w \leq 80\,000$) образца 7, содержащего ~24,5 мол.% АН, и нерастворимы фракции такой же ММ образцов 3 и 4, содержащих ~24 и 35 мол.% звеньев АН соответственно. Такой, на первый взгляд, «незакономерный» факт обусловлен, видимо, различным характером распределения звеньев в макромолекулах сополимеров 3, 4 и 7, о чем свидетельствуют полученные значения невозмущенных размеров, приведенные ниже.

Следовательно, термодинамическое качество растворителей меняется с изменением состава сополимеров, что вполне вероятно, так как факты варьирования свойств любых сополимеров от их состава общеизвестны.

Наличие в молекулах изучаемых сополимеров трех компонентов обусловливает сложность интерпретации результатов. Нам кажется, что практическое использование обнаруживаемых взаимосвязей состава сополимеров и показателя a будет облегчено, если их представить в виде соответствующих аналитических выражений. Поскольку состав тройных сополимеров единственным образом определяется содержанием двух компонентов (так как $X_1 + X_2 + X_3 = 1$), нам удалось при помощи регрессионного анализа [10] получить следующие выражения для растворов изучаемых образцов в ДМФ, метилэтилкетоне (МЭК), пиридине (П), 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) и ТГФ:

$$a_{\text{ДМФ}} = 0,5663 + 0,1964X_1 + 0,7260X_2 - 0,1642X_1^2 - 0,8623X_2^2 - 0,5076X_1X_2 \quad (2)$$

$$a_{\text{МЭК}} = 0,7458 - 0,3338X_1 + 0,0095X_2 + 0,1067X_1^2 - 1,0804X_2^2 + 0,9221X_1X_2 \quad (3)$$

$$a_{\text{П}} = 0,8727 - 0,2695X_1 - 0,4632X_2 + 0,0529X_1^2 + 0,0458X_2^2 + 0,7881X_1X_2 \quad (4)$$

$$a_{\text{ДХЭ}} = 0,9111 - 0,3866X_1 - 0,5091X_2 + 0,0756X_1^2 - 0,2855X_2^2 + 1,1472X_1X_2 \quad (5)$$

$$a_{\text{TГФ}} = 0,7499 + 0,0702X_1 - 0,0667X_2 - 0,1977X_1^2 - 1,1413X_2^2 + 0,7384X_1X_2, \quad (6)$$

где X_1 и X_2 — мольные доли в сополимере стирольных и акрилонитрильных звеньев соответственно.

Уравнения для хлороформа и диоксана, полученные регрессионным анализом, описывают экспериментальный материал менее точно и в настоящем сообщении не приведены.

Как видно (уравнения (2)–(6)), зависимости постоянной a от состава тройных сополимеров в ДМФ, метилэтилкетоне, пиридине, 1,2-дихлорэтане и ТГФ представляются соответствующими, в частности, параболическими гиперповерхностями.

Значения среднеквадратичной ошибки воспроизведимости результатов s_a для уравнений (2)–(6) равны соответственно $\pm 0,0011$; $\pm 0,0030$; $\pm 0,0025$; $\pm 0,0011$; $\pm 0,0030$ и находятся в допустимом согласии с экспериментальными величинами, равными $\pm 0,0022$ – $\pm 0,0047$ (рис. 1). Следовательно, уравнения (2)–(6) можно использовать для расчета значений a в соответствующих растворителях тройных сополимеров стирола с АН и ММА практически всех сополимеризуемых на низких (~10%) глубинах превращения составов.

Для вискозиметрической характеристики ММ нефракционированных сополимеров были дополнительно определены значения их \bar{M}_w и $[\eta]$, приведенные в табл. 3. Постоянные K_v и a (табл. 2) и величины $[\eta]$ нефракционированных образцов использованы для расчета \bar{M}_v . Оказалось, что отношение \bar{M}_v/\bar{M}_w для изучаемых систем находится в пределах 0,94–0,98 и соответствует теоретически найденному для гомополимеров [9]. Такие результаты свидетельствуют о возможности применения значений K_v и a (табл. 2) для определения ММ тройных сополимеров указанных составов по измерениям характеристической вязкости их растворов.

Анализ результатов определения \bar{M}_v показывает, что ММ образцов 3–5, 7 практически одинакова ($\bar{M}_w = (23\text{--}28) \cdot 10^4$). Несколько большие ее различия обнаружены для образцов 6 ($\bar{M}_w = 19 \cdot 10^4$) и 8 ($\bar{M}_w = 40 \cdot 10^4$).

Вероятно, это обусловлено изменением величины отношения констант роста и обрыва цепи.

Логарифмы полученных значений K_v , нанесенные на график как функция соответствующих a , для всех исследуемых образцов укладываются на параллельные прямые линии (рис. 2), экстраполяцией которых к $a=0,5$ определены значения K_v , равные $10,37 \cdot 10^{-2}$, $10,69 \cdot 10^{-2}$, $12,54 \cdot 10^{-2}$, $14,03 \cdot 10^{-2}$, $9,37 \cdot 10^{-2}$ и $7,16 \cdot 10^{-2}$ мл/г для образцов 3–8 соответственно. (Гра-

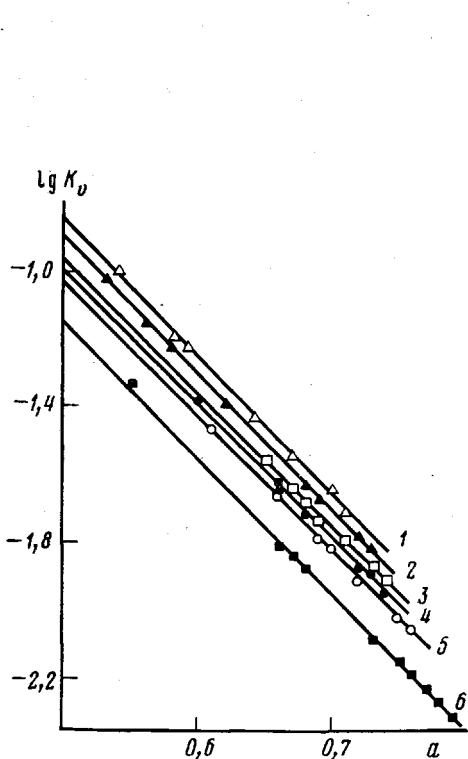


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_v = f(a)$ для сополимеров 6 (1), 5 (2), 4 (3), 3 (4), 7 (5) и 8 (6)

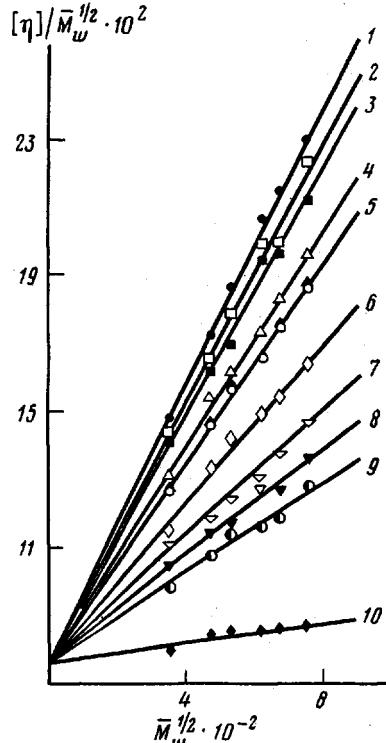


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} = f(\bar{M}_w^{1/2})$ для фракций сополимера 8 в хлороформе (1), 1,2-дихлорэтане (2), пиридине (3), 1,4-диоксане (4), хлорбензоле, ТГФ (5), бензole (6), метилэтилкетоне (7), ДМФ (8), толуоле (9) и этилбензоле (10)

физический материал зависимостей $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_v = f(a)$ (рис. 2) обработан методом наименьших квадратов.)

Для обоснования результатов экстраполяции $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_v = f(a)$ величины K_v исследуемых сополимеров дополнительно были найдены по значениям $[\eta]$ и \bar{M}_w их фракций методом Штокмайера – Фиксмана [7].

$$[\eta]/M^{1/2} = K_v + 0,51\Phi_0 BM^{1/2}, \quad (7)$$

где K_v и B характеризуют внутримолекулярные взаимодействия макроцепи ближнего и дальнего порядков соответственно; Φ_0 – константа Флори, равная $2,68 \cdot 10^{23}$ [7]. Типичные построения, отвечающие уравнению (7), представлены в качестве примера для фракций сополимера 8 в различных растворителях на рис. 3. Как видно, экспериментальные значения $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций в координатах $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} = f(\bar{M}_w^{1/2})$ для всех растворителей

Таблица 3

Значения $[\eta]$ для тройных сополимеров в различных растворителях и их \bar{M}_w

Сополимер, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Значения $[\eta] 30 \pm 0,1^\circ$, мл/г						
		толуол	хлороформ	метилэтилкетон	ТГФ	1,4-диксант	1,2-дихлорэтан	ДМФ
3	23	77,0	103,2	78,0	103,2	93,0	100,2	79,3
4	27	Нераст- ворим	119,5	92,7	114,0	102,0	119,0	99,5
5	28		137,7	94,4	121,5	95,0	138,0	116,2
6	19	»	71,0	72,3	77,0	Нераст- ворим	96,0	107,7
7	28	»	118,4	84,2	99,7	89,8	111,0	94,8
8	40	76,0	126,0	83,2	109,6	114,0	124,5	77,9

Таблица 4

Значения α_v для фракций образца 6 в различных растворителях

$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	Значение α_v						
	хлороформ	метилэтилкетон	ТГФ	1,2-дихлорэтан	пиридин	ДМФ	ДМСО
38	1,045	1,086	1,104	1,217	1,258	1,278	1,453
26	1,041	1,080	1,098	1,201	1,241	1,253	1,137
21	1,038	1,070	1,085	1,182	1,219	1,228	1,129
17	1,033	1,055	1,072	1,163	1,196	1,240	1,110
14	1,030	1,062	1,076	1,151	1,182	1,193	1,103
10	1,029	1,050	1,062	1,133	1,158	1,166	1,087

укладываются на прямые линии, наклон которых увеличивается с улучшением термодинамического качества растворителя.

Оказалось, что значения K_v , найденные по отсекаемой ординате прямых $[\eta]/\bar{M}_w^{1/2} = f(\bar{M}_w^{1/2})$ уравнения (7), незначительно ($\sim 3-7\%$) зависят от природы растворителя и колеблются в пределах $(10,33-10,92) \cdot 10^{-2}$, $(11,25-11,47) \cdot 10^{-2}$, $(13,01-13,42) \cdot 10^{-2}$, $(14,43-15,42) \cdot 10^{-2}$, $(9,77-10,29) \cdot 10^{-2}$, $(7,56-7,78) \cdot 10^{-2}$ мл/г для образцов 3-8 соответственно. (Графический материал зависимости (7) обработан методом наименьших квадратов.) Следовательно, влияние растворителя на невозмущенные размеры в условиях эксперимента несущественно. При сопоставлении между собой соответствующих значений K_v , найденных экстраполяция $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_v = f(a)$

и Штокмайера — Фиксмана, видно, что они весьма близки и различаются в среднем на $\sim 2-7\%$.

По величине K_v из соотношения $[\eta]/K_v M^{0,5} = \alpha_v^3$ (в качестве примера) для фракций образца 6 были рассчитаны значения вискозиметрической степени набухания клубка α_v в исследуемых растворителях, представленные в табл. 4. Как и в случае гомополимеров, величина α_v с уменьшением ММ незначительно уменьшается. Зависимость логарифмов значений α_v , представленная как функция соответствующих $\lg \bar{M}_w$, изображается прямыми линиями. Их наклон $d(\lg \alpha)/d(\lg \bar{M}_w)$ увеличивается с улучшением термодинамического качества растворителя и, рассчитанный методом наименьших квадратов, составляет 0,0115; 0,0271; 0,0292; 0,0575; 0,0649; 0,0703 и 0,0462 для хлороформа, метилэтилкетона, ТГФ, 1,2-дихлорэтана, пиридина, ДМФ и ДМСО соответственно.

Согласно работе [11], для гомополимеров

$$a=0,5 + \frac{d(\lg [XF_v(X)])}{d(\lg M)} + 2,43 \frac{d(\lg \alpha)}{d(\lg M)}, \quad (8)$$

где $XF_v(X)$ — функция параметра $X = (4\pi)^{-1/2} (M/K_v)^{1/2} (b/M_v')$ [11] (b — диаметр гидродинамической единицы с молекулярной массой M_v' ; K_v ха-

рактеризует взаимодействия ближнего порядка в макроцепи; M — молекулярная масса полимера); α — степень набухания макромолекулярного клубка. При сравнении сумм $0,5 + 2,43d(\lg \alpha_v)/d(\lg \bar{M}_v)$ и соответствующих им экспериментальных значений a (табл. 2) видно, что для изучаемых сополимеров, как и в случае гомополимеров винилового ряда [11], на величину $a > 0,5$ особенно влияет третий член уравнения (8), определяемый соотношением $\alpha - M$ и протекание клубков (второй член уравнения (8)) невелико. Следовательно, чем больше сольватирован клубок, т. е. чем в большей степени силы взаимодействия между молекулами растворителя и сегментами макромолекул превышают силы когезии между сегментами самой макромолекулы, тем больше характеристическая вязкость и соответственно величина a .

По значениям K_0 , полученным экстраполяцией $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_0 = f(a)$, и по

стоянной Флори $\Phi_0 = 2,68 \cdot 10^{23}$ [7] из зависимости $K_0 = \Phi_0 (\bar{h}_0^2 / \bar{M}_v)$ были рассчитаны невозмущенные размеры \bar{h}_0^2 / \bar{M}_v макромолекул исследуемых сополимеров и сопоставлены с рассчитанными по аддитивной схеме [3] из гомополимеров $(\bar{h}_0^2 / \bar{M}_v)_a$. Результаты представлены ниже.

Сополимер, №	3	4	5	6	7	8
$(\bar{h}_0^2 / \bar{M}_v) \cdot 10^{17}$, см ²	5,31	5,42	6,03	6,49	4,96	4,15
$(\bar{h}_0^2 / \bar{M}_v)_a \cdot 10^{17}$, см ²	5,03	5,22	5,22	4,97	4,36	4,00

Как видно, экспериментальные значения \bar{h}_0^2 / \bar{M}_v , равные для сополимеров 3–8 соответственно $5,31 \cdot 10^{-17}$; $5,42 \cdot 10^{-17}$; $6,03 \cdot 10^{-17}$; $6,49 \cdot 10^{-17}$; $4,96 \cdot 10^{-17}$ и $4,15 \cdot 10^{-17}$ см², незначительно (на ~4–6%) для образцов 3, 4, 8 и более существенно для образцов 5–7 (на ~16, ~31 и ~14% соответственно) превышают вычисленные исходя из аддитивной схемы. Вероятно, разброс в распределении звеньев в сополимерах 3, 4, 8 весьма велик. С увеличением (>44 мол. %) в мономерной смеси содержания АН, обладающего сильнонаполярной группой $C \equiv N^-$, чередование звеньев в цепи сополимеров становится более регулярным, что приводит к наблюдаемому для образцов 7, 5, 6 (на ~14%, ~16%, ~31% соответственно) увеличению дополнительных деформаций (вытягивания) клубка в θ -положении, обусловленных продольными силами отталкивания между разными мономерными единицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kambe H., Kambe Y., Honda C. Polymer, 1973, v. 14, № 9, p. 460.
2. Kambe Y., Honda C. Angew. Makromolek. Chemie, 1972, B. 25, № 363, S. 163.
3. Василова О. И., Зайцева В. В., Кучер Р. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 587.
4. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 53.
5. Василова О. И., Кучер Р. В. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1156.
6. Шатенштейн А. И., Бырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. А. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия, 1964, с. 18, 146.
7. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 352 с.
8. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 323, 325.
9. Baumann H., Lange H. Angew. Makromolek. Chemie, 1969, t. 9, № 338, S. 16.
10. Худсон Д. Статистика для физиков. М.: Мир, 1970, с. 146.
11. Schulz G. V., Baumann H. Makromolek. Chemie, 1968, B. 114, № 2736, S. 122.

Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
1.II.1982

**MOLECULAR CHARACTERISTICS
OF STYRENE — ACRYLONITRILE — METHYL METHACRYLATE
TERPOLYMERS IN DILUTE SOLUTIONS**

Vastilova O. I., Kucher V. R.

S u m m a r y

Dilute solutions of styrene — acrylonitrile — methyl methacrylate terpolymers of various composition have been studied by viscometry and light scattering methods. K_v and a constants of the Mark-Kuhn-Houwink equation were determined in ethyl benzene, toluene, benzene, chloroform, chlorobenzene, methyl-ethyl ketone, THF, 1,2-dichlorethane, 1,4-dioxane, pyridine, DMP, DMSO at $30 \pm 0.1^\circ$. The coincided (in $\sim 2.7\%$ limits) K_0 values were found by extrapolation of linear $\lim_{a \rightarrow 0.5} \lg K_v = f(a)$ dependences

as well as Stockmeier-Fixman ones. The unperturbed dimensions of macromolecules \bar{h}_0^2/\bar{M}_w were calculated and compared with values calculated from additivity. The content of >44 mol.% of acrylonitrile in initial monomer mixture was found to result in the formation of macromolecules of terpolymers with visible additive short-range interaction.