

УДК 541.64:539.199:547 (538.141.38)

**О ПОВЕДЕНИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ
СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ
В РАСТВОРЕ**

Василова О. И., Кучер Р. В.

Методами вискозиметрии и светорассеяния исследованы тройные сополимеры стирола с акрилонитрилом и метилметакрилатом различного состава. Данные, полученные для растворов в этилбензоле, толуоле, бензole, хлороформе, хлорбензоле, ТГФ, метилэтилкетоне, 1,2-дихлорэтане, 1,4-диоксане, пиридине, ДМФ, ДМСО при $30 \pm 0,1^\circ$, обработаны по методам Штокмайера – Фиксмана, Инагаки – Птицына, Фокса – Флори, Богданецки, что позволило определить параметры K_θ и B . Значения K_θ сравнивали с полученными из зависимости $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_\theta = f(a)$ и вычислен-

ными из измерений характеристической вязкости непосредственно в θ -условиях. Наиболее точное определение параметра K_θ исследуемых сополимеров достигается с помощью уравнения Штокмайера – Фиксмана.

Как известно, при интерпретации конформации клубка линейной макромолекулы, находящейся в разбавленном растворе, используют два параметра K_θ и B , связанные со взаимодействиями ближнего и дальнего порядков. Чрезвычайно важно располагать уравнениями для достоверного определения параметра K_θ из измерений характеристической вязкости в хороших растворителях, так как, с одной стороны, проведение необходимых опытов в θ -условиях не всегда возможно, а с другой — ни одно из существующих уравнений не имеет универсального характера и дает правильные результаты лишь для определенного класса систем полимер – растворитель в некотором оптимальном интервале значений степени наbuahния [1].

Имеющиеся по данному вопросу публикации касаются лишь двойных сополимеров, в частности сополимеров стирола с акрилонитрилом (АН) [2], стирола с метилметакрилатом (ММА) [2] и MMA с АН [3, 4].

В настоящем сообщении впервые приведены результаты экстраполяции по различным теоретическим уравнениям [1] экспериментальных значений молекулярной массы \bar{M}_v и измеренной в неидеальных растворителях характеристической вязкости $[\eta]$ фракций тройных сополимеров стирола с АН и MMA, выполненной с целью изучения применимости известных соотношений для достоверного описания исследуемых систем.

Для исследования взяты тройные сополимеры стирола с АН и MMA, полученные радикальной сополимеризацией в массе по методике, описанной в работе [5], в присутствии 0,001 мол. долей перекиси бензоила при 75° и глубине превращения $10 \pm 1\%$ (табл. 1).

Фракции получены постепенным осаждением метанолом из 0,5%-ных растворов исходных образцов в метилэтилкетоне (МЭК) (образцы 1–3) и в ДМФ (образец 4) по ускоренной методике Алфрея – Марка [6]. Фракционирование осуществлено по ММ в условиях, описанных в работе [7].

Степень полидисперсности ($U = \bar{M}_v / \bar{M}_n - 1$) исходных образцов, рассчитанная по их ММР, равна 0,58–0,55, степень общей химической неоднородности $Q/Q^{\max} \sim 60\%$ [7].

Средний состав сополимеров определен методами ИК- и масс-спектроскопии [8], средний состав исследуемых фракций, определенный методом ИК-спектроскопии, соответствовал (в пределах ошибки опыта) среднему составу исходных образцов.

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

Значения \bar{M}_w рассчитывали по значениям кажущейся молекулярной массы \bar{M}_w^* в шести растворителях, измеренной методом светорассеяния [9], из системы следующих уравнений:

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

где P_A , P_B , Q_A , Q_B , R – параметры химической неоднородности тройного сополимера [10]. Значения P_A , P_B характеризуют смещение композиционного состава макромолекул с изменением их ММ. Величины Q_A , Q_B – средние химические дисперсии, обусловленные отклонением содержания компонентов A и B соответственно по макромолекулам всех размеров от их среднего содержания в сополимере; R – смещение результатирующей композиционных дисперсий компонентов A и B в молекулах тройного сополимера с изменением их ММ. Параметры v_A , v_B , v_C , v – инкременты показателя преломления компонентов A , B , C (гомополимеров) и тройного сополимера соответственно.

Таблица 1
Характеристики исследованных образцов

Образец, №	Состав сополимеров						Состав исходной мономерной смеси (мол. доли)		
	вес. доли			мол. доли					
	АН	стирол	MMA	стирол	АН	MMA	стирол	АН	MMA
1	0,30	0,07	0,63	0,27	0,13	0,60	0,1750	0,1650	0,6600
2	0,29	0,15	0,56	0,25	0,24	0,51	0,1100	0,4450	0,4450
3	0,59	0,23	0,18	0,48	0,37	0,15	0,3500	0,5200	0,1300
4	0,26	0,27	0,47	0,20	0,42	0,38	0,0500	0,7600	0,1900

Приведенную избыточную интенсивность рассеяния света измеряли по методике работы [7] при помощи фотоэлектрического прибора ФПС-3 в неполяризованном свете при длине волны $\lambda=5460$ Å и $30\pm0,1^\circ$. Растворы и растворители обеспыливали фильтрованием через фильтр 5G, к которому во избежание улетучивания растворителей был припаян колпак со сплошным диаметром 10 мм. Данные, полученные методом светорассеяния, обрабатывали с помощью двойной экстраполяции [9].

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

Значения $[\eta]$ и молекулярной массы \bar{M}_w фракций сополимеров экстраполировали по таким соотношениям, следующим из различных теорий исключенного объема [1]

$$[\eta]/M^{0.5} = K_0 + 0,51B\Phi_0 M^{0.5} \quad (\text{Штокмайер -- Фиксман}) \quad (1)$$

$$[\eta]^{1/2}/M^{1/2} = K_0^{1/2} + 0,857\Phi_0 K_0^{1/2} B (M/[\eta]) \quad (\text{Фокс -- Флори}) \quad (2)$$

$$([\eta]/M^{0.5})^{0.3} = 0,786K_0^{0.8} + 0,950K_0^{0.8} z^{2/3} M^{1/3} \quad (\text{Инагаки -- Птицын}) \quad (3)$$

$$[\eta]/M^{0.5} = 0,8K_0 + 0,65K_0 k^{0.7} M^{0.35} \quad (\text{Богданецки}) \quad (4)$$

В уравнениях (1)–(4) величины K_0 и B характеризуют взаимодействия ближнего и дальнего порядков соответственно, так как K_0 пропорциональна невозмущенным размерам \bar{h}_0^2/M макромолекулярной цепи $K_0 = \Phi_0(\bar{h}_0^2/M)^{1/2} = \Phi_0 A^3$ (Φ_0 – постоянная Флори, равная $2,68 \cdot 10^{23}$ [7]), а B связывает ММ сегмента (звена) m_c и параметр исключенного объема β : $B = \beta/m_c^2$, $z = k = 0,330BA^{-3}$.

Условия идеальности растворителей (θ -температура) определены по методике, описанной в работе [11], из зависимости абсолютной критической температуры смешения $1/T_{kp}$ 0,5%-ных растворов узких фракций сополимеров от их ММ путем экстраполяции к $\bar{M}_w \rightarrow \infty$

$$1/T_{kp} = 1/\theta + K/\bar{M}_w^{0.5} \quad (5)$$

В качестве осадителя использовали очищенный метanol. Интервал исследованных температур составил $0\text{--}50^\circ$.

Таблица 2

Значения $[\eta]$ в различных растворителях и \bar{M}_w фракций исследуемых образцов

Образец	Фракция	$[\eta]$, мл/г в различных растворителях											$\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$	
		этанол	толуол	бензол	хлорбензол	хлороформ	МЭК	ТГФ	1,4-диоксан	1,2-дихлорэтан	пиридин	ДМФ	ДМСО	
1	1	65,4	96,6	124,0	141,0	174,5	111,3	141,0	148,8	169,0	161,0	103,5	и. р	57
	2	57,6	79,2	103,0	117,5	145,0	92,8	118,0	123,4	134,9	131,8	85,2	и. р	45
	4	52,4	71,5	92,0	102,3	128,0	81,0	102,5	107,3	124,0	120,0	79,0	и. р	38
	7	45,2	60,5	75,0	83,2	99,0	65,7	83,2	85,7	94,5	90,0	62,0	и. р	28
	9	39,3	50,2	62,2	68,5	81,0	55,5	68,0	72,2	77,8	76,0	53,5	и. р	22
	12	27,8	34,0	39,6	43,8	51,2	38,5	43,8	45,3	50,0	48,7	36,2	и. р	12
2	1	и. р *	и. р	и. р	94,0	186,5	116,6	151,2	130,0	172,0	172,0	140,0	и. р	46
	2	и. р	и. р	и. р	71,0	128,2	85,0	107,7	95,5	120,0	120,0	101,3	и. р	29
	5	и. р	и. р	и. р	64,5	115,0	76,0	95,0	84,0	108,0	108,0	90,0	и. р	25
	6	и. р	и. р	и. р	50,0	84,5	58,5	71,0	64,7	79,2	79,0	68,8	и. р	17
	7	и. р	и. р	и. р	38,9	60,4	45,0	53,4	48,4	57,7	57,7	51,0	и. р	11
	8	и. р	и. р	и. р	32,8	49,6	36,9	42,4	39,0	46,4	46,4	41,3	30,4	8
3	1	и. р	и. р	и. р	100,0	188,4	126,0	165,0	122,8	188,5	198,3	159,0	91,0	42
	2	и. р	и. р	и. р	85,0	149,0	103,5	132,2	100,0	149,0	156,0	126,0	77,6	31
	3	и. р	и. р	и. р	75,0	128,2	90,0	114,0	85,0	128,0	133,0	108,0	68,5	25
	6	и. р	и. р	и. р	60,2	95,7	70,0	86,6	70,0	95,7	99,0	83,3	56,5	17
	7	и. р	и. р	и. р	52,0	79,3	60,2	72,2	60,0	79,3	82,2	70,8	49,0	13
	8	и. р	и. р	и. р	42,4	62,4	48,6	57,2	48,0	62,4	64,6	55,2	40,3	9
4	1	и. р	и. р	и. р	и. р	99,5	112,0	117,5	и. р	157,8	174,0	182,3	133,9	38
	2	и. р	и. р	и. р	и. р	81,5	91,0	95,5	и. р	125,0	138,0	142,0	106,0	26
	4	и. р	и. р	и. р	и. р	72,5	79,5	83,0	и. р	107,2	117,5	120,2	93,3	21
	5	и. р	и. р	и. р	и. р	64,5	68,5	72,0	и. р	91,9	100,0	103,5	80,0	17
	6	и. р	и. р	и. р	и. р	58,0	63,5	66,0	и. р	80,8	87,6	90,0	71,0	14
	7	и. р	и. р	и. р	и. р	48,8	51,8	53,7	и. р	65,2	69,5	71,0	57,5	10

* и. р — не растворяется.

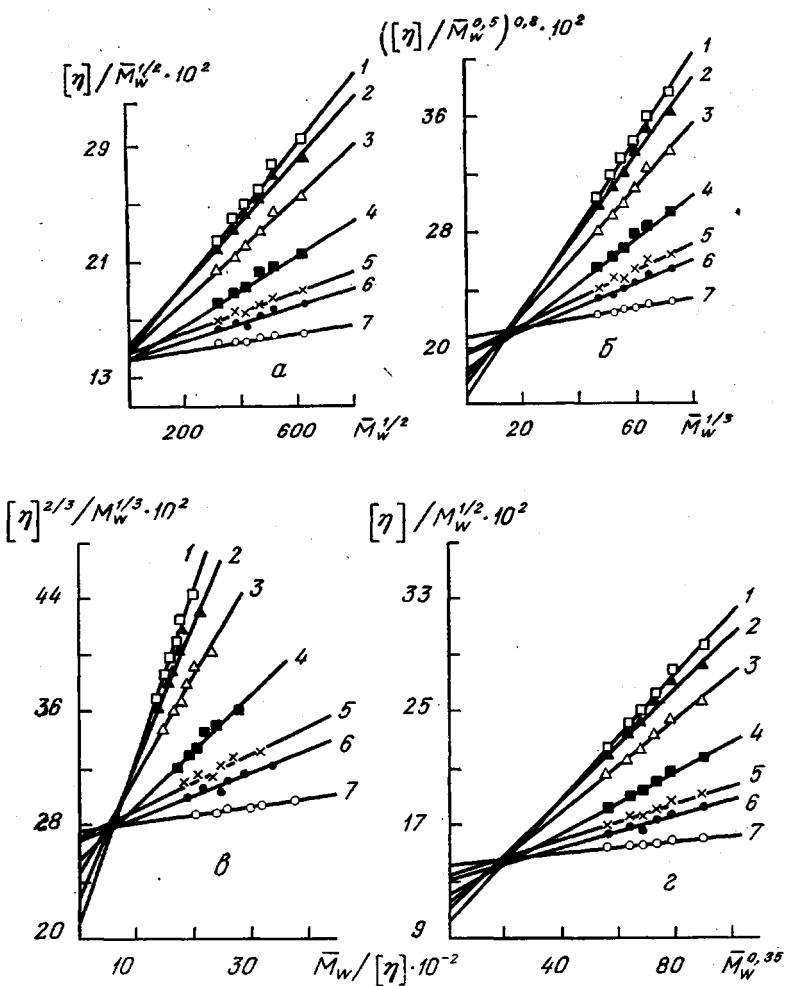


Рис. 1. Зависимость $[\eta]/\bar{M}_w^{0.5} = f(\bar{M}_w^{0.5})$ (а), $([\eta]/\bar{M}_w^{0.5})^{0.8} = f(\bar{M}_w^{1/3})$ (б), $[\eta]^{2/3}/\bar{M}_w^{1/3} \cdot 10^2 = f(\bar{M}_w/\bar{\eta}) \cdot 10^{-2}$ (в) и $[\eta]/\bar{M}_w^{0.5} = f(\bar{M}_w^{2/35})$ (г) для фракций сополимера 4 в растворителях ДМФ (1), пиридине (2), 1,2-дихлорэтане (3), ДМСО (4), ТГФ (5), метилэтилкетоне (6), хлороформе (7).

Результаты всех измерений характеристической вязкости $[\eta]$ и молекулярной массы \bar{M}_w сведены в табл. 2. Найденные по тангенсу угла наклона прямых $\lg [\eta] = -f(\lg \bar{M}_w)$ значения постоянной a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка свидетельствуют о том, что взятые растворители неидеальны и приводятся ниже в ходе интерпретации результатов. Степень набухания характеризовали значениями α_v , вычисленными из соотношения $[\eta]/[\eta]_0 = \alpha_v^3$ для высокомолекулярной $\alpha_v^{\text{макс}}$ и низкомолекулярной $\alpha_v^{\text{мин}}$ фракций.

Строя графики зависимостей $[\eta]/M_w^{0.5} = f(M_w^{0.5})$, $[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = f(M/\bar{\eta})$, $([\eta]/M_w^{0.5})^{0.8} = f(M^{1/3})$, $[\eta]/M_w^{0.5} = f(M^{2/35})$, отвечающих уравнениям (1)–(4) соответственно, и экстраполируя эти графики к $M_w \rightarrow 0$, рассчитывали параметры K_θ и B .

Построения, отвечающие уравнениям (1)–(4), представлены в качестве примера фракций образца 4 в различных растворителях на рис. 1. Как видно, экспериментальные значения $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций, нанесенные на графики в координатах уравнений (1)–(4), для всех растворителей в исследуемом интервале ММ хорошо укладываются на прямые линии.

Весь графический материал, получаемый при использовании уравнений (1)–(4), обработан методом наименьших квадратов. Оказалось, что K_θ , найденные экстраполяцией по уравнению (1), незначительно ($\sim 3\text{--}7\%$)

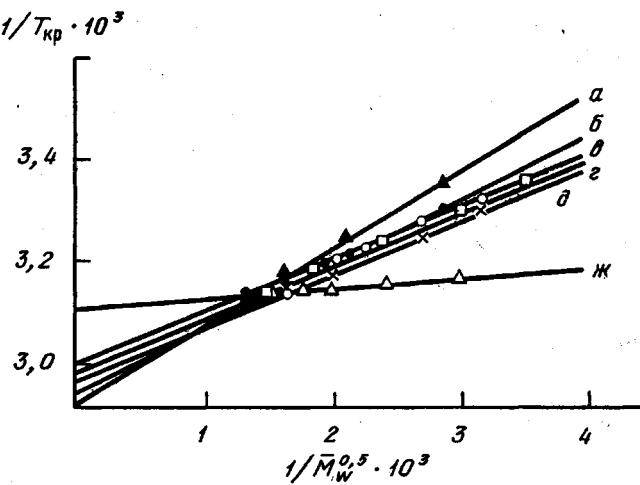


Рис. 2. Зависимость $1/T_{kp}=f(1/\bar{M}_w^{0.5})$ для исследуемых систем: фракции сополимера 1 в метилэтилкетоне: метаноле (1 : 1) (а) и в этилбензоле: метаноле (1 : 1,54) (в); фракции сополимера 2 в хлорбензоле: метаноле (1 : 1,40) (г); фракции сополимера 3 в хлорбензоле: метаноле (1 : 1,12) (ж); фракции сополимера 4 в ДМФ: метаноле (1 : 1,50) (б) и в метилэтилкетоне: метаноле (1,85 : 1) (д) (во всех случаях состав растворителей указан по объему)

зависят от растворителя и колеблются в пределах $(7,56-7,78) \cdot 10^{-2}$, $(9,77-10,29) \cdot 10^{-2}$, $(12,95-13,40) \cdot 10^{-2}$ и $(14,43-15,42) \cdot 10^{-2}$ мл/г для образцов 1–4 соответственно. При экстраполяции по уравнениям (2), (3) и (4) наблюдается существенное влияние растворителя на величину K_e . С улучшением термодинамического качества растворителя (увеличением постоянной a) значения K_e , полученные экстраполяцией по уравнениям (2)–(4), закономерно уменьшаются.

Для установления уравнения, достоверно описывающего исследуемые системы, дополнительно нами определены K_e из измерений характеристической вязкости непосредственно в θ -условиях $[\eta]_e$, а также из постоянных K_e и a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка экстраполяцией зависимости $\lim_{a \rightarrow 0.5} \lg K_e = f(a)$.

Выбор θ -условий иллюстрируют графики рис. 2. Как видно, с уменьшением \bar{M}_w фракций абсолютная критическая температура смешения их с растворителем понижается, и зависимость $1/T_{kp}=f(1/\bar{M}_w^{0.5})$ изображается прямыми линиями, указывающими на наличие нижней критической температуры смешения [12]. Наблюдаемое различие в наклонах прямых обусловлено, вероятно, главным образом различием энтропийного параметра смешения сополимерных образцов с растворителями [9].

Рассчитанные по начальным ординатам графиков рис. 2 значения θ -температуры равны: для образца 1 – $60,3^\circ$ (этилбензол : метанол = 1 : 1,54)¹ и $67,1^\circ$ (метилэтилкетон : метанол = 1 : 1), для образца 2 – $61,4^\circ$ (хлорбензол : метанол = 1 : 1,40), для образца 3 – $49,6^\circ$ (хлорбензол : метанол = 1 : 1,12), для образца 4 – $63,7^\circ$ (метилэтилкетон : метанол = 1,85 : 1) и $64,8^\circ$ (ДМФ : метанол = 1 : 1,50). Следовательно, для изучаемых систем значения θ -температуры довольно велики.

В смесях низкокипящих растворителей θ -температуры оказались выше их температур кипения, поэтому условие $T=\theta$ в таких растворителях не может быть осуществлено. Для определения $[\eta]_e$ фракций образцов 1–4 нами выбраны соответственно этилбензол : метанол = 1 : 1,54 ($\theta=60,3^\circ$), хлорбензол : метанол = 1 : 1,40 и 1 : 1,12 ($\theta=61,4$ и $49,6^\circ$), ДМФ : метанол = 1 : 1,50 ($\theta=64,8^\circ$).

¹ Здесь и далее состав смесей растворителей указан по объему.

Результаты измерений $[\eta]_e$ и вычисленные из них по уравнению Штаудингера $[\eta]_e = K_e M^{a/5}$ значения K_e приведены в табл. 3.

Построение зависимостей $\lg [\eta] = f(\lg M_e)$ позволило определить постоянные K_e и a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка. Логарифмы полученных значений K_e , нанесенные на график как функция соответствующих им a , для всех исследуемых образцов укладываются на параллельные прямые линии (рис. 3), экстраполяцией которых к $a=0,5$ определены $K_e \cdot 10^2$ мл/г, равные: 7,16; 9,37; 12,54 и 14,33 для образцов 1—4 соответственно. Полученные зависимости $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_e = f(a)$ (рис. 3) были обрабо-

таны методом наименьших квадратов. Величины K_e , найденные из графиков $\lim_{a \rightarrow 0,5} \lg K_e = f(a)$, согласуются (в пределах $\sim 2\text{--}3\%$) с таковыми,

полученными непосредственным измерением $[\eta]_e$: $K_e \cdot 10^2 = 7,27; 9,64; 12,87$ и $14,37$ мл/г (для образцов 1—4 соответственно).

Таблица 3

Результаты измерения $[\eta]_e$ и вычисленные по уравнению Штаудингера значения K_e

Образец, №	Состав растворителей	θ-Температура, град	Фракции	η_e , мл/г	$K_e \cdot 10^2$, мл/г	Среднее $K_e \cdot 10^2$, мл/г
1	Этилбензол : метанол = 1 : 1,54	60,3	4	44,8	7,27	7,27
			7	38,8	7,34	
			12	25,0	7,20	
2	Хлорбензол : метанол = 1 : 1,40	61,4	2	52,0	9,65	9,64
			5	47,8	9,56	
			6	40,0	9,70	
3	Хлорбензол : метанол = 1 : 1,12	49,6	2	71,8	12,90	12,87
			6	53,0	12,85	
			7	46,4	12,86	
4	ДМФ : метанол = 1 : 1,50	64,8	2	73,0	14,31	14,37
			6	54,0	14,43	
			7	45,5	14,38	

Оказалось, что экстраполяция по соотношению (1) для всех сополимерных образцов в исследуемых растворителях ($\alpha_e = 1,48 - 1,03$) приводит к значениям K_e , лишь на 2—8% отличающимся от найденных по $[\eta]_e$. Такие результаты согласуются с данными работы [9], указывающими на эффективность применения уравнения (1) для определения K_e в области таких ММ и с использованием таких растворителей, где степень набухания $\alpha_e < 1,6$.

Экстраполяция по формуле (3) предназначена авторами только для хороших растворителей, для которых $\alpha_e > 1,4$ [4]. Все же K_e , найденные нами по уравнению (3), для образца 1 в бензоле ($\alpha_e = 1,32 - 1,17$; $a = 0,73$), хлорбензоле и ТГФ ($\alpha_e = 1,38 - 1,21$; $a = 0,75$), образца 2 в 1,4-диоксане ($\alpha_e = 1,27 - 1,14$; $a = 0,69$), образца 3 в хлороформе, 1,2-дихлорэтане ($\alpha_e = 1,33 - 1,19$; $a = 0,72$) и пиридине ($\alpha_e = 1,35 - 1,20$; $a = 0,73$), образца 4 в ДМФ ($\alpha_e = 1,28 - 1,21$; $a = 0,71$) согласуются в пределах экспериментальных ошибок с полученными по $[\eta]_e$.

Значения K_e , полученные экстраполяцией по формуле (2), ниже, чем соответствующие им значения, полученные по уравнениям (1), (3) и (4). Хотя уравнение (2) дает надежные результаты главным образом для хороших растворителей, для которых $a > 0,7$ [9], в данной работе оно привело к правильным величинам параметра K_e для образца 1 в этилбензоле ($a = 0,55$; $\alpha_e = 1,07 - 1,04$), образца 3 в ДМСО ($a = 0,53$; $\alpha_e = 1,04 - 1,02$), хлорбензоле ($a = 0,56$; $\alpha_e = 1,07 - 1,04$), 1,4-диоксане ($a = 0,60$; $\alpha_e = 1,13 - 1,08$) и метилэтилкетоне ($a = 0,62$; $\alpha_e = 1,16 - 1,09$), образца 4 в хлороформе ($a = 0,54$; $\alpha_e = 1,05 - 1,03$), метилэтилкетоне ($a = 0,58$; $\alpha_e = 1,09 - 1,06$) и ТГФ ($a = 0,59$; $\alpha_e = 1,10 - 1,06$).

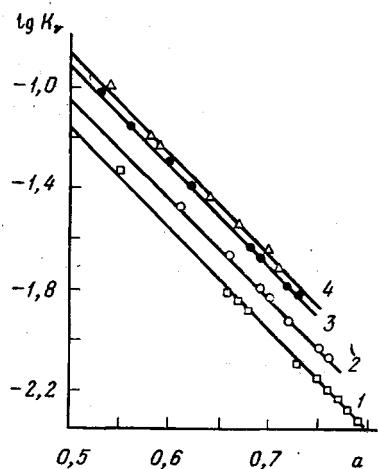


Рис. 3. Зависимость $\lim_{a \rightarrow 0.5} \lg K_e = f(a)$

для исследуемых образцов. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1

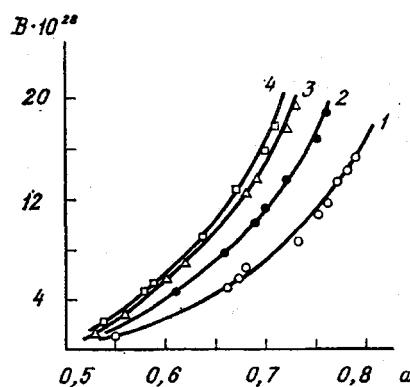


Рис. 4. Зависимость $B = f(a)$ для исследуемых образцов. Номера прямых соответствуют номерам образцов в табл. 1

Экстраполяцией по уравнению (4) достоверные значения K_e получены для сополимера 1 в толуоле ($a=0,66$; $\alpha_v=1,21-1,11$), метилэтилкетоне ($a=0,68$; $\alpha_v=1,27-1,16$), ДМФ ($a=0,67$; $\alpha_v=1,24-1,13$), сополимера 2 в метилэтилкетоне ($a=0,66$; $\alpha_v=1,22-1,12$), 1,4-диоксане ($a=0,69$; $\alpha_v=-1,27-1,14$), ДМФ ($a=0,70$; $\alpha_v=1,30-1,16$), сополимера 3 в ТГФ ($a=0,69$; $\alpha_v=1,27-1,15$), ДМФ ($a=0,68$; $\alpha_v=1,25-1,14$), сополимера 4 в 1,2-дихлорэтане ($a=0,67$; $\alpha_v=1,21-1,17$), пиридине ($a=0,70$; $\alpha_v=1,26-1,20$), ДМСО ($a=0,64$; $\alpha_v=1,15-1,12$).

Как видно, интервал степени набухания, в котором уравнения (2), (3) и (4) дают правильные значения K_e , меняется с составом образцов. Указанные методы экстраполяции, эффективные для сополимеров одного состава в определенном интервале значений α_v , могут для других составов в таком же интервале степени набухания приводить к величинам K_e , существенно ($\gg 10\%$) отличным от найденных по $[\eta]_e$. Поэтому применение уравнений (2)-(4) для оценки K_e исследуемых сополимеров различного состава требует большой осторожности.

Следовательно, для достоверного определения параметра K_e тройных сополимеров стирола с АН и ММА из измерений $[\eta]$ в неидеальных растворителях первостепенная роль принадлежит уравнению (1). Из значений K_e , полученных экстраполяцией по уравнению (1), можно также сделать вывод о незначительном влиянии растворителя на невозмущенные размеры исследуемых сополимерных цепей, т. е. зависимость относительной доли вращательных изомерных состояний звеньев цепи от растворителя в условиях эксперимента несущественна.

Полученные значения B для всех систем положительны, что свидетельствует о наличии отталкивающих взаимодействий между звеньями, расположеннымными в макромолекуле сополимера далеко друг от друга, но сближившимися в результате сворачивания цепи. Хотя все уравнения при равных K_e предполагают одинаковые величины параметра B , значения, вычисленные по уравнениям (3) и (4), оказались выше, а по (2) — ниже, чем соответствующие значения B , найденные по уравнению (1). Эти результаты свидетельствуют, видимо, о том, что оценка B тройных сополимеров, как и двойных [2], по предложенным в настоящее время теориям обладает ограниченным значением.

Характер изменения величин B , найденных по уравнению (1), в зависимости от значений постоянной a отражает рис. 4, указывающий, как и в случае гомополимеров, на закономерное возрастание взаимодействий

дальнего порядка с улучшением термодинамического качества растворителя.

В растворителях одинакового термодинамического качества числовые значения параметра B для образцов 1–4 располагаются в ряд $B_1 < B_2 < B_3 < B_4$. Вероятно, это обусловлено в основном увеличением в сополимерах содержания АН, обладающего сильнополярной группой $C=N^-$ и вызывающего большее отталкивание звеньев дальнего порядка в цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glöckner G. Faserforsch. und Textiltechn., 1976, B. 27, № 7, S. 361.
2. Reddy C. R., Kalpagam V. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, p. 759.
3. Kashyap A. K., Kalpagam V., Reddy C. R. Polymer, 1977, v. 18, № 9, p. 878.
4. Kashyap A. K., Kalpagam V. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, p. 225.
5. Никифоренко В. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1980. 146 с.
6. Шатенигейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмников А. Л. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М.-Л.: Химия. 1964, с. 18, 146.
7. Василова О. И., Зайцева В. В., Кучер Р. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 587.
8. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. Пласт. массы, 1976, № 10, с. 53.
9. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 73, 152, 319.
10. Kambe H., Kambe Y., Honda C. Polymer, 1973, v. 14, № 9, p. 460.
11. Егиан Е. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ереван: ВНИИПолимер, 1973. 111 с.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. М.: Химия, 1968, с. 352.

Институт физико-органической
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию
30.III.1982

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

ON BEHAVIOUR OF MACROMOLECULES OF STYRENE — ACRYLONITRILE — METHYL METHACRYLATE TERPOLYMERS IN SOLUTION

Vasilova O. I., Kucher R. V.

Summary

Styrene — acrylonitrile — methyl methacrylate terpolymers of various composition have been studied by viscometry and light scattering methods. The data obtained for solutions in ethyl benzene, toluene, benzene, chloroform, chlorobenzene, THF, methylethyl ketone, 1,2-dichloroethane, 1,4-dioxane, pyridine, DMFA, DMSO at $30 \pm 0.1^\circ$ are treated by Stockmayer-Fixman, Inagaki-Ptitsyn, Flory-Fox, Bogdanecki methods permitting to obtain K_θ and B parameters. The K_θ values are compared with values obtained from $\lim_{a \rightarrow 0.5} \lg K_\theta = f(a)$ dependence and calculated from measuring of intrinsic viscosity im-

mediately in θ -conditions. The most accurate determination of K_θ parameter of studied copolymers is attained with the aid of Stockmayer-Fixman equation.