

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXVII

1985

№ 1

УДК 541.64:539.2:547.558.141

О СТРУКТУРЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Калюжная Л. М., Ганичева С. И., Денисов В. М.,
Панов Ю. Н., Френкель С. Я.

Методами сорбции паров избирательно действующих растворителей и ЯМР ^{13}C исследовали сополимеры стирола с акрилонитрилом, полученные в гомо- и гетерофазных условиях. Определены изменения химического потенциала растворителей, свободной энергии смешения, параметра взаимодействия Флори – Хаггинса, статистико-термодинамического параметра Зимма – Лундберга в зависимости от состава систем сополимер – растворитель.

Сополимеры стирола с акрилонитрилом (АН) благодаря удачному сочетанию хороших физико-механических свойств и прозрачности широко применяются в промышленности как самостоятельный конструкционный материал, а также являются основным компонентом технически важных АБС-пластиков. Из литературных данных [1–3] известен факт влияния реакционной среды при сополимеризации на структуру и свойства образующихся сополимеров. Несомненно, что исследование структуры сополимеров стирола с АН, полученных в различных условиях, представляет интересную и важную в практическом отношении задачу.

Цель данной работы – изучение влияния условий сополимеризации стирола с АН на структурные характеристики образующихся сополимеров.

Таблица 1

Характеристика образцов

Образец	Содержание АН, мол. %	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	T_c°	[η], дл/г
ПС	0,0	1,050	100	2,0
Сополимер I	37,0	1,165	101	2,8
Сополимер II	40,0	1,187	102	2,0
Сополимер III	44,5	1,196	111	4,7

Примечание. d – плотность пленок при 20°, T_c – температура стеклования образцов, $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимеров в МЭК при 20°.

В качестве методов исследования были выбраны метод сорбции паров растворителей при 20° и ЯМР ^{13}C . Объекты исследования – статистические сополимеры стирола с АН, которые получали инициированной радикальной сополимеризацией в массе в азеотропном отношении стирол : АН = 60 : 40 (мол. %) (сополимер I) и в присутствии осадителей – метанола (сополимер II) и гептана (сополимер III). Концентрация инициатора ДАК составляла 0,0125 кмоль·м⁻³, весовое отношение смеси сомономеров к осадителю – 9 кмоль·м⁻³, температура синтеза $50 \pm 0,1^\circ$. Содержание АН в сополимерах определяли элементным анализом на азот по микрометоду Кельдаля. ПС получали эмульсионной полимеризацией. Опыты по сорбции проводили в вакуумной установке с весами Мак-Бэна в интервале активностей паров сорбтива 0–0,95 на пленках толщиной ~50 мкм, которые получали медленным испарением растворителя при 25° из 2%-ных растворов сополимеров в метиленхлориде. Остаточное содержание растворителя в образцах после сушки при давлении 1,3 Па не превышало 0,02%. Методом ртутной порометрии показано отсутствие пор в иссле-

дуемых образцах. Характеристика образцов представлена в табл. 1. В качестве сорбтивов использовали толуол и метилэтилкетон (МЭК), которые обладают различным термодинамическим сродством к звеньям дифильных сополимеров стирола с АН. Спектры ЯМР ^{13}C записывали¹ на спектрометре «Bruker HX-270» (рабочая частота 67,88 МГц) в импульсном режиме с фурье-преобразованием с широкополосным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами [4]. Растворитель — дейтериированный метиленхлорид.

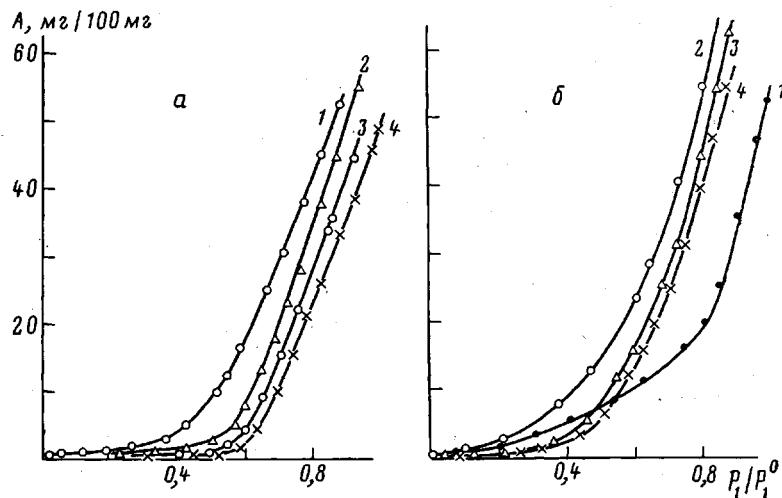


Рис. 1. Изотермы сорбции паров толуола (а) и МЭК (б) ПС (1), сополимерами I (2), II (3) и III (4)

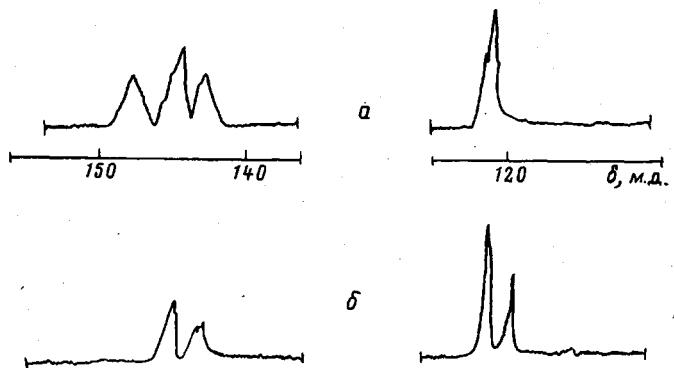


Рис. 2. Часть спектра ЯМР ^{13}C сополимеров стирола с АН, полученных в массе (а) и в гентане (б)

На рис. 1, а представлены изотермы сорбции паров толуола пленками ПС и сополимеров стирола с АН. Количественное различие в сорбционном поведении ПС и сополимеров связано с наличием у последних звеньев АН, затрудняющих сорбцию толуола. Сорбционная способность сополимеров стирола с АН по отношению к толуолу и МЭК (рис. 1, б) уменьшается при переходе от сополимера I к сополимеру III. При сорбции паров МЭК количество поглощенного растворителя в случае сополимеров выше, чем в случае ПС, для которого МЭК является почти θ -растворителем.

Особенности сорбционного поведения дифильных сополимеров стирола с АН следует связывать с их различной структурой. Так, сополимер I содержит как чередующиеся звенья стирола и АН, так и диады и триады стирольных звеньев. Майо с соавторами показали [5], что для сополимера

¹ Авторы выражают благодарность А. С. Хачатурову за снятие спектров ЯМР.

стирола с АН, содержащего 50 мол. % АН, вероятность P образования диад стирольных звеньев составляет $\sim 0,35$, триад $\sim 0,15$, а диады звеньев АН не образуются ($P=0$). В спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2) у сополимера I в низкопольной части наблюдаются три сигнала — 145,27; 142,51 и 140,49 м. д., отвечающие стирольным звеньям в триадах BBB, BVA+ABV и ABA, где А — звено АН, В — звено стирола. Для углеродных атомов группы CN в этом спектре виден только сигнал 121,43 м. д., соответствующий триадам

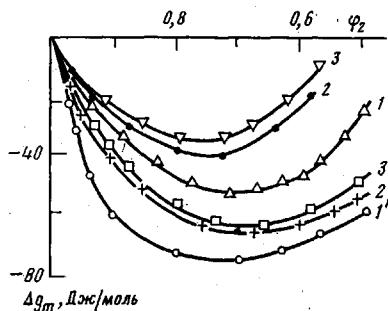


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость Δg_m от φ_2 для сополимеров стирола с АН в толуоле (1–3) и в МЭК (1'–3'): 1, 1' – сополимер I; 2, 2' – II и 3, 3' – III

Рис. 4. Зависимость параметра взаимодействия χ_1 от объемной доли полимера для сополимеров стирола с АН в толуоле (а) и в МЭК (б): 1 – сополимер I, 2 – II, 3 – III, 4 – ПС

Рис. 5. Зависимость разности массы десорбированного и сорбиованного толуола от относительного давления паров для сополимеров I (1), II (2) и III (3)

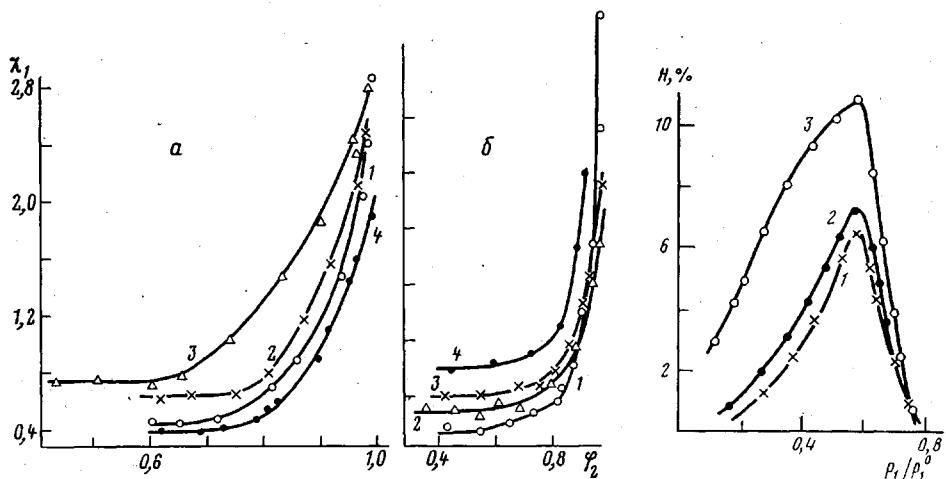


Рис. 4

Рис. 5

ВАВ. Переход к гетерофазным условиям синтеза в метаноле (сополимер II) приводит к некоторой дополнительной упорядоченности [6] вследствие того, что метанол способен образовывать водородные связи с CN-группой АН. При сополимеризации в гептане (сополимер III) появляются диады и триады АН в цепи (в отличие от чисто статистической структуры цепей сополимера I), способные, по-видимому, образовывать узлы «лиофобной» сетки. Для сополимера III в спектре ЯМР ^{13}C (рис. 2) наблюдается полное исчезновение триад BBB и появление сигнала 119,84 м. д., отвечающего триадам AAB+BAA. Именно АН-олигоады играют роль участков внутримолекулярной вулканизации, ответственных за образование узлов лиофобной сетки, что отличает данную систему от системы с водородными связями (сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты, где диады из звеньев кислоты играют ту же роль, что и одиночные узлы [7]).

Наличие АН-олигоад в цепях сополимера III затрудняет сорбцию паров растворителя по сравнению с сополимером I (рис. 1). МЭК и толуол избирательно растворяют стирольные звенья, вызывая внутримолекулярную агрегацию АН-олигоад. При этом в толуоле наблюдается более сильный избирательный эффект, обусловленный как лучшей растворимостью

Таблица 2

Среднее значение ММ между узлами сетки
(в области $\varphi_2 < 0,7$)

Образец	$M_C \cdot 10^{-2}$	$1/M_C \cdot 10^2$	$\Delta(1/M_C) \cdot 10^2$
ПС	200	0,60	—
Сополимер I	133	0,75	0,15
Сополимер II	96	1,04	0,44
Сополимер III	82	1,22	0,62

ПС-участков цепей, так и образованием «сегрегированных» конформаций, включающих несколько нерастворимых АН-микроблоков. Образование подобных конформаций макромолекулярных клубков приводит к их более плотной упаковке, что снижает сорбционную способность гетерофазного сополимера по сравнению с гомофазным.

На основании изотерм сорбции рассчитаны [8] величины изменения химического потенциала растворителей $\Delta\mu_i$ и средней энергии смешения Гиббса Δg_m сополимеров стирола и АН с растворителем в зависимости от состава систем. Форма кривых $\partial^2\Delta g_m/\partial\varphi_2^2 > 0$ (φ_2 — объемная доля полимера в набухшем состоянии) и их положение (лежат в отрицательной области) свидетельствуют о термодинамической устойчивости [9] всех образующихся растворов (рис. 3). Уменьшение абсолютной величины Δg_m при переходе от сополимера I к сополимеру III указывает на понижение сродства компонентов системы полимер — растворитель и означает, что параметр взаимодействия полимер — растворитель χ_1 расщеп. Кроме того, уменьшение абсолютной величины Δg_m для сополимеров стирола с АН при переходе от МЭК к толуолу свидетельствует о том, что толуол является для этих сополимеров термодинамически более плохим растворителем.

Характер изменения параметров взаимодействия $\chi_1(\varphi_2)$, рассчитанных по классическому уравнению Флори — Хаггинса [10], различен для исследуемых образцов. Для ПС и сополимера I в толуоле наблюдается резкое падение χ_1 с уменьшением φ_2 и выход на равновесное значение $\chi_1 = 0,4 - 0,5$, начиная с $\varphi_2 = 0,8$ (рис. 4, а). Для сополимера III отмечается более плавный ход зависимости $\chi_1(\varphi_2)$ с выходом на равновесное значение $\chi_1 = 0,7$ при $\varphi_2 = 0,65$. В концентрированных растворах полимеров образуются [11] сетки флюктуационных («временных») контактов, обусловленных физическими взаимодействиями различного типа. Проявление подобных флюктуационных сеток возможно также в дифильных сополимерах в избирательно действующих растворителях. Наличие нерастворимых АН-олигоаад в сополимере III приводит к тому, что кроме обычной флюктуационной сетки на участках максимального сближения сегментов (при энергетической выгодности их расположения) проявляются ван-дер-ваальсовы взаимодействия ориентационного (междипольного) характера. Возникновение таких межцепенных контактов, по-видимому, обусловливает появление дополнительной лиофобной сетки. Разбавление системы неполярным толуолом до $\varphi_2 = 0,65$ вызывает разрушение обычной флюктуационной сетки при сохранении более прочной лиофобной. Повышенное значение χ_1 для сополимера III можно, по-видимому, трактовать как результат противодействия лиофобных связей осмотическим силам набухания.

В отличие от неполярного толуола полярный МЭК создает достаточно сильные энергетические взаимодействия типа полимер — растворитель, способные конкурировать со связями полимер — полимер. Низкие значения χ_1 (рис. 4, б) для сополимеров стирола с АН указывают на отсутствие лиофобной сетки в МЭК. Отметим также, что интервал концентраций выхода на равновесное значение χ_1 в МЭК примерно одинаков для сополимеров I и III. По сравнению с ПС сополимеры стирола с АН являются более полярными, поэтому и значения χ_1 для них в полярном МЭК ниже, чем значения χ_1 для ПС.

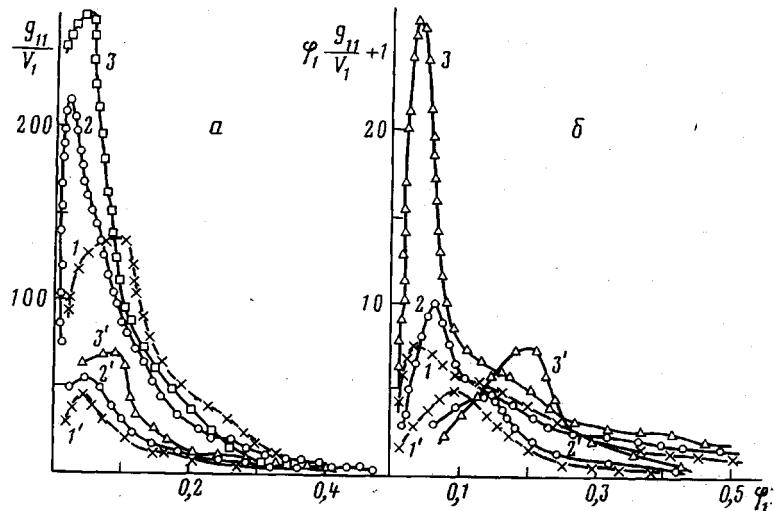


Рис. 6

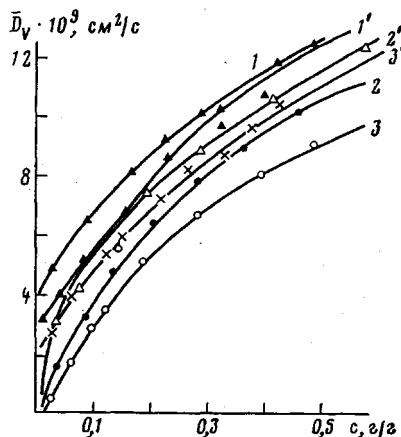


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость параметра Зимма – Лундберга (а) и среднего размера ассоциатов растворителя (б) от объемной доли сорбированных паров для сополимеров стирола с АН в толуоле (1–3) и в МЭК (1'–3'). 1, 1' – сополимер I; 2, 2' – II и 3, 3' – III

Рис. 7. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от состава системы сополимер – растворитель: 1–3 – толуол, 1'–3' – МЭК; 1, 1' – сополимер I, 2, 2' – II и 3, 3' – III

Для исследуемых образцов по сорбции толуола были оценены эффективная плотность сетки по параметру M_c (M_c – среднее значение ММ между эффективными узлами сетки безотносительно к их природе) по уравнению Флори – Ренера [12], $1/M_c$ и $\Delta(1/M_c)$, имеющие смысл приращения эффективной плотности сетки в сополимере по отношению к ПС (табл. 2). Видно, что M_c уменьшается при переходе от сополимера I к сополимеру III, т. е. плотность сетки возрастает, при переходе от сополимера II к сополимеру III увеличивается вклад лиофобных взаимодействий.

Проведенный цикл сорбция – десорбция толуола в исследуемых сополимерах стирола с АН позволил обнаружить ярко выраженный гистерезис, который можно объяснить перестройкой структуры сополимеров в процессе сорбции под действием растворителя. Поскольку сетка (обусловленная избирательными взаимодействиями полимера и растворителя) в сополимерах стирола с АН неоднородная и очень «редкая» (табл. 2), связи разрушаются и перестраиваются просто под влиянием осмотического давления (т. е. градиентов химического потенциала). Градиент химического потенциала толуола достаточно велик для перестройки всех слабых участков сетки, где суммарная энергия связей мала. В принципе эта перестрой-

ка может отражать стремление системы в целом зафиксировать возникшую в ходе сополимеризации конфигурацию с неравномерным распределением звеньев АН по объему. Наиболее существенна эта перестройка в сополимере III по сравнению с сополимером I, о чем свидетельствуют данные рис. 5, на котором представлена зависимость разности массы H десорбированного и сорбированного толуола от относительного давления паров растворителя. Величина H увеличивается при переходе от сополимера I к сополимеру III. Вероятно, наличие дополнительной флюктуационной сетки в цепях до некоторой степени затрудняет десорбцию толуола из пленки.

Таблица 3
Постоянные уравнения Фуджиты для сополимеров стирола с АН

Образец	$\Psi(0, T)$	β	B	$D_{\Phi_1} = 0 \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{с}$
Толуол				
Сополимер I	0,028	0,165	0,131	0,41
Сополимер II	0,022	0,171	0,130	0,18
Сополимер III	0,014	0,179	0,061	0,09
МЭК				
Сополимер I	0,045	0,110	0,078	4,4
Сополимер II	0,043	0,144	0,061	2,2
Сополимер III	0,041	0,101	0,058	1,5

Для рассмотрения возможного механизма поглощения сорбата исследуемыми сополимерами стирола с АН и распределения его в полимерной матрице проведен анализ изотерм сорбции по отношению Зимма — Лундберга [13]. Функцию ассоциации растворителя g_{11}/V_1 и размер ассоциатов $\phi_1(g_{11}/V_1) + 1$ рассчитывали по уравнениям

$$g_{11}/V_1 = -(1 - \phi_1) [\partial(a_1/\phi_1)/\partial a_1]_{p, T} - 1$$

$$\phi_1(g_{11}/V_1) + 1 = (1 - \phi_1) (\partial \ln \phi_1 / \partial \ln a_1)_{p, T},$$

где ϕ_1 , V_1 , a_1 — объемная доля, парциальный мольный объем и активность растворителя соответственно.

На рис. 6 представлено изменение величин g_{11}/V_1 и $\phi_1(g_{11}/V_1) + 1$ в зависимости от объемной доли сорбированного растворителя. Очевидно, что молекулы растворителя в сополимерах стирола с АН проявляют тенденцию к ассоциации, причем средний размер ассоциатов изменяется в зависимости от ϕ_1 . При этом образование ассоциатов растворителя более ярко проявляется в случае толуола (по сравнению с МЭК). Для сополимеров I—III кривая зависимости $1 + \phi_1(g_{11}/V_1)$ от ϕ_1 характеризуется тремя участками. Первый участок ($\phi_1 = 0,02—0,08$) соответствует росту среднего размера ассоциатов, второй ($\phi_1 = 0,08—0,25$) — резкому уменьшению размеров ассоциатов и третий ($\phi_1 = 0,25—0,50$) характеризуется постоянным средним размером ассоциатов молекул толуола. Полученные данные соответствуют предположению о перестройке пространственной структуры полимера в процессе сорбции, причем тенденция к ассоциации молекул растворителя в сополимере I ниже, чем в сополимере III, даже в области самых высоких активностей паров толуола. Подобные зависимости в случае сорбции МЭК сополимерами стирола с АН указывают на меньший размер ассоциатов и отсутствие разницы между сополимерами I и III.

Для определения коэффициентов диффузии растворителей в сополиме-

рах стирола с АН использовали интервальную методику измерения. Коэффициент взаимодиффузии D_v рассчитывали по уравнению [14]

$$D_v = 0,04939 / (\tau / l^2)_{\psi},$$

где τ — время половинного насыщения образца сорбатом, l — толщина пленки.

Значения D_v толуола и МЭК возрастают с повышением концентрации растворителя (рис. 7). Для оценки изменения свойств диффузионной среды, вызванного условиями синтеза образца, использовали односторонние коэффициенты диффузии $D_{\phi_i=0}$, экстраполированные к $\phi_i=0$. Значения $D_{\phi_i=0}$ поникаются при переходе от сополимера I к сополимеру III (табл. 3).

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости коэффициентов диффузии удовлетворительно описываются уравнением Фуджита [15], применимость которого к двухфазным системам была убедительно продемонстрирована в работе [16]

$$1/\ln[D/D(0)] = \psi(0, T)/B + \{[\psi(0, T)]^2/B\beta\} (1/\phi_i),$$

где $D(0)$ — значение коэффициента диффузии при $\phi_i=0$; $\psi(0, T)$ — средний

Таблица 4

Сравнение физико-механических свойств сополимеров стирола с АН, полученных в различных условиях

Условия синтеза сополимера	Удельная ударная вязкость по Динсстадту, кДж/м ²	Разрушающее напряжение при статическом изгибе по Динсстадту, МПа	Теплостойкость по Вика, °С	Твердость по Бринелю, МПа
Эмульсия	5,3	82,0	110	1,7
Метанол	1,3	45,0	109	1,6
Гептан	7,0	93,3	120	1,8

относительный свободный объем полимера при $\phi_i=0$; B — постоянная, характеризующая систему полимер — растворитель; $\beta = \psi_s(T) - \psi(0, T)$, $\psi_s(T)$ — относительный свободный объем чистого растворителя. Значения $\psi_s(T)$ толуола и МЭК были рассчитаны из температурной зависимости вязкости растворителя по уравнению Дулитта.

Величина свободного объема полимера (табл. 3) уменьшается при переходе от сополимера I к сополимеру III, а постоянная β , характеризующая влияние диффундирующего вещества при его растворении на сополимер, возрастает. Таким образом, плотность упаковки макромолекул увеличивается при переходе от сополимера I к сополимеру III.

В заключение приведем оценку ряда физико-механических характеристик сополимеров стирола с АН, синтезированных в осадителях, в сравнении с сополимером, полученным в суспензии (табл. 4). Из табл. 4 следует, что прочностные показатели и теплостойкость более плотноупакованного гетерофазного сополимера стирола с АН, синтезированного в гептане, улучшаются, что согласуется с существованием в этом сополимере дополнительной лиофобной сетки.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать в терминах «двух сеток» [7, 10]. Однако в отличие от сеток в сополимерах метилметакрилата с метакриловой кислотой для образования одного лиофобного контакта в сополимерах стирола с АН обязательно необходимо наличие двух олигоад. При этом прочность контакта будет тем выше, чем больше звеньев АН из обеих олигоад входит в контакт.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dušek K. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1289.
2. Тагор А. А., Цилипогкина М. В., Маковская Э. Е., Люстгарден Е. И., Пашков А. Б., Лагунова М. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2370.
3. Тагор А. А., Цилипогкина М. В., Нечаева О. В., Васнеев В. А., Салазкин С. Н., Васильев А. В., Мильых Л. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2301.
4. Sandner B., Keller F., Roth H. Faserforsch. und Textiltechn., 1975, B. 26, № 6, S. 278.
5. Майо. Химия и технология полимеров, 1967, № 5, с. 3.
6. Mitra S. S. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 12, p. 3286.
7. Куралова Н. Т., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 9, с. 428.
8. Тагор А. А. Физикохимия полимеров. З-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1978, с. 544.
9. Тагор А. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.
10. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. Press, 1953, p. 495.
11. Панов Ю. Н. В кн.: Полимеры-80. Киев: Наук. думка, 1980, с. 54.
12. Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 24, p. 5222.
13. Zimm B. H., Lundberg J. L. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 4, p. 425.
14. Роджерс К. Е. В кн.: Конструкционные свойства пластмасс / Пер. с англ. под ред. Виноградова Г. В. М.: Химия, 1967, с. 193.
15. Fujita H. Forschr. Hochpolymer, 1961, B. 3, № 1, p. 1.
16. Щипачева Н. А., Орлова С. П., Чалых А. Е., Васенин Р. М. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1132.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР.

Поступила в редакцию
26.V.1983

ON THE STRUCTURE OF COPOLYMERS OF STYRENE WITH ACRYLONITRILE SYNTHESIZED IN VARIOUS TOPOLOGICAL CONDITIONS

Kalyuzhnaya L. M., Ganicheva S. I., Denisov V. M.,
Panov Yu. N., Frenkel' S. Ya.

Summary

The copolymers of styrene with acrylonitrile synthesized in homophase and heterophase conditions have been studied by sorption of vapors of selective solvents and ¹³C NMR. The changes of the chemical potential of solvents, free energy of mixing, Flory-Huggins interaction parameter, Zimm-Lundberg statistico-thermodynamic parameter were determined for various compositions of copolymer-solvent systems.