

УДК 541(64+24):532.5

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОПОЛИМЕРОВ  
АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ**

*Никитина Н. П., Некрасов И. К., Глазковский Ю. В.*

Измерены характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций статистического сополимера акрилонитрила с винилацетатом в ДМФА и в бинарном растворителе ДМФА – ТГФ (1:1 по объему). Методом приближения к седиментационному равновесию в ДМФА определены средневесовые молекулярные массы  $M_w$  и вторые вириальные коэффициенты  $A_2$ , а в ДМФА – ТГФ – константы седиментации  $S_0$ . По значениям  $[\eta]$ ,  $A_2$  и  $M_w$  рассчитаны невозмущенные размеры для фракций различного состава; в среднем длина сегмента Куна равна  $\sim 25$  А. Некоторые аномалии гидродинамического поведения растворов сополимеров акрилонитрил – винилацетат объяснимы лишь при учете микроструктуры цепей – стереорегулярности блоков акрилонитрила и распределения по длинам последовательностей винилацетатных звеньев, определяемых методом ИК-спектроскопии.

Ввиду большого практического значения сополимеров акрилонитрила возникает необходимость тщательного изучения их молекулярных характеристик. В отличие от гомополимеров свойства сополимеров вообще и свойства разбавленных растворов в частности зависят от ряда дополнительных параметров: состава, композиционной неоднородности макромолекул по составу, длины последовательностей однотипных звеньев, их распределения по цепям. Поэтому определение молекулярных параметров сополимеров в экспериментальном плане представляет более сложную задачу по сравнению с аналогичной проблемой для гомополимеров.

В настоящей работе методы седиментационного анализа и вискозиметрии использованы для исследования свойств разбавленных растворов фракций статистического сополимера акрилонитрила (АН) и винилацетата (ВА).

Сополимеры различного состава синтезировали в водной среде на окислительно-восстановительной системе  $K_2S_2O_8 - Na_2S_2O_5$ ; их подвергали фракционированию последовательным осаждением и перекрестным методом в системах диметилсульфоксид (растворитель) – толуол (осадитель) и водный 52%-ный раствор  $NaSCN$  (растворитель) – изопропанол (осадитель) [1–3].

Характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций в ДМФА и бинарном растворителе ДМФА – ТГФ (1:1 по объему) измеряли в вискозиметрах с водячим уровнем и временем истечения растворителей не менее 100 с, что позволяло не вводить поправку на кинетическую энергию. Содержание ВА (вес. %) в сополимерах  $\alpha$  определяли по удельным инкрементам показателей преломления в ДМФА; измерения выполняли на интерферометре ИТР-2. Предварительно зависимость инкрементов показателей преломления от  $\alpha$  устанавливали, используя химические методы определения состава сополимеров [4].

Парциальные удельные объемы  $\bar{v}$  гомо- и сополимеров различного состава находили пикнометрически. Они имели следующие значения: ПАН –  $0,830 \cdot 10^3$ , сополимеры –  $0,833 \cdot 10^3$ , ПВА –  $0,835 \cdot 10^3$  м<sup>3</sup>/кг.

Седиментационные опыты проводили при 25° на ультрацентрифуге MOM-3170 (Венгрия), оснащенной рефрактометрической оптикой. Для каждой фракции при четырех концентрациях в интервале  $(0,05-0,25) \cdot 10$  кг/м<sup>3</sup> и угловой скорости вращения ротора  $\omega = 833,3$  об/с определяли коэффициенты седиментации  $S_c$  сополимеров АН – ВА в ДМФА – ТГФ, а затем экстраполяцией к бесконечному разбавлению ( $c \rightarrow 0$ ) по соотношению

$$\frac{1}{S_c} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s c)$$

находили константы седиментации  $S_0$  и коэффициенты  $k_s$  (табл. 1).

Характеристики фракций сополимера АН – ВА

Набор фракций, №	Содержание звеньев ВА в сополимере, вес. %		$[\eta] \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k'$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-1}$	$A_2 \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> ·моляр / кг <sup>2</sup>	$[\eta] \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k'$	$S_0 \cdot 10^{13}$ , с	$k_s \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$k_s / [\eta]$	$\frac{D_{950}}{D_{2245}}$	$\bar{n}_{BA}$
	в наборе фракций	и отдельных фракциях набора											
1	12,6±1,5	11,8	3,30	0,31	17,78	1,31	2,80	0,40	3,77	1,61	0,57	0,11	7
		14,5	2,68	0,74	15,85	1,60	1,99	0,80	3,33	1,59	0,80	0,14	5
		13,0	2,57	0,32	14,13	0,92	2,13	0,17	3,50	1,73	0,81	0,17	7
		11,6	1,62	0,22	7,94	1,55	1,34	0,07	3,05	1,14	0,85	0,12	5
		14,5	1,29	0,09	6,31	1,70	1,00	0,42	2,73	0,91	0,91	0,16	9
		11,0	0,80	0,73	4,22	0,73	0,73	0,38	2,44	0,55	0,75	0,14	6
2	19,2±1,6	16,9	4,25	0,13	23,71	1,08	3,19	0,28	4,76	4,17	1,93	0,04	—
		21,0	3,40	0,37	18,84	0,85	2,50	0,76	4,73	2,30	0,92	0,10	6
		17,0	2,49	0,22	11,89	1,29	1,85	0,49	4,41	2,31	1,25	0,06	5
		19,6	1,97	0,39	10,00	1,73	1,72	0,31	3,97	2,24	1,30	0,10	5
		19,0	1,25	0,03	7,50	1,40	1,07	0,25	3,01	1,47	1,37	0,10	6
		21,7	0,56	1,54	3,98	2,31	0,61	1,54	2,46	0,95	1,55	0,49	8
3	23,9±6,2	15,5	2,45	0,24	14,86	1,38	1,89	0,11	3,03	0,80	0,42	0,20	6
		28,0	1,70	1,56	11,89	1,21	1,77	0,52	3,11	0,94	0,53	0,30	9
		21,0	1,05	0,38	7,94	2,12	0,84	0,12	2,59	0,75	0,89	0,26	9
		31,7	0,88	1,05	6,68	1,64	0,70	0,14	2,30	0,83	1,18	0,39	6
		23,5	0,75	1,00	7,08	1,13	0,65	0,13	2,75	0,77	1,18	0,17	8

Таблица 2

Параметры уравнений  $[\eta] = k_v M^a$  и  $S_0 = k_s M^y$  сополимеров АН – ВА

Набор фракций, №	$k_v \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$a$	$k_v \cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	$a$	$k_s \cdot 10^{13}$ , с <sup>-1</sup>	$y$	$\gamma_{расч}$
	ДМФА		ДМФА – ТГФ				
1	8,40	0,87	0,50	1,10	6,3	0,34	0,30
2	5,75	0,90	0,68	1,07	4,0	0,40	0,31
3	3,35	0,92	0,07	1,25	4,5	0,36	0,25

Опыты по приближению к седиментационному равновесию (Арчиальда) в ДМФА проводили для каждой фракции при концентрациях 0,5–3,5 кг/м<sup>3</sup> и вариации  $\omega$  от 200 до 583,3 об/с одновременно для двух концентраций в двухсекторной ячейке, используя в качестве искусственного дна этилсилиоксановую жидкость ПЭС-5. Диффузионные опыты проводили путем наслаивания растворителя на раствор при 83,3–100 об/с. Детали обработки снимков и расчетов приведены в работе [5].

Значения  $M_w$  сополимеров, определенные методом Арчиальда, в общем случае должны быть исправлены с учетом композиционной неоднородности объектов [6]. Для исходных нефракционированных образцов сополимеров по результатам фракционирования были вычислены соответствующие поправки, составившие всего несколько процентов значений  $M_w$ , поэтому для фракций сополимеров поправки на композиционную неоднородность не вводили.

На рис. 1 (в соответствии с обозначениями набора фракций в табл. 1) изображены зависимости  $\lg(1/M_{каж})$  от  $c$  для всех исследованных фракций, вычисление  $M_w$  и  $A_2$  ( $A_2$  – второй вириальный коэффициент) проводили по формуле

$$\ln(1/M_{каж}) = \ln(1/M_w) + 2A_2 M_w c$$

ИК-спектры сополимеров АН – ВА регистрировали на спектрофотометре UR-20 с призмами NaCl и LiF, образцы готовили в виде таблеток с KBr. По интенсивности  $D$  полосы 950 см<sup>-1</sup> судили о синдиотактичности образцов [7], а по смещению полос поглощения, связанных с валентными колебаниями эфирной группы ВА (1740 см<sup>-1</sup>) и нитрильной группы АН

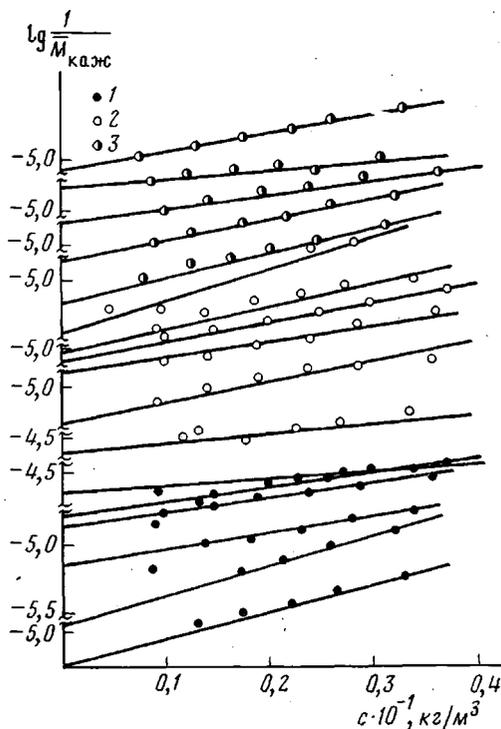


Рис. 1. Концентрационная зависимость  $M_{\text{н.ж}}$  для набора фракций сополимера АН – ВА (1–3)

( $2245 \text{ см}^{-1}$ ), находили длины последовательностей  $\bar{n}$  звеньев ВА [8] (табл. 1).

Из полученных фракций сополимеров сгруппировали три набора фракций примерно среднего состава 12,6; 19,2 и 23,5 вес.%. Результаты измерений приведены в табл. 1; на рис. 2 представлены зависимости  $[\eta]$  и  $S_0$  от  $M_w$ . Параметры соответствующих эмпирических уравнений

$$[\eta] = K_1 M^a \quad \text{и} \quad S_0 = K_2 M^r$$

приведены в табл. 2.

Значения показателя  $a$  в ДМФА несколько превышают допустимую «норму», характерную для гибкоцепных гомополимеров в хороших растворителях, однако для сополимеров наблюдаются иногда случаи увеличения значений  $a$  [9, 10]. Поведение полимеров и особенно сополимеров [14] в бинарных растворителях вследствие селективных взаимодействий компонентов, как правило, характеризуется рядом особенностей. Так, для ПАН в системе ДМФА – ТГФ получено значение  $a=1,0$  [5]. Для сополимеров АН – ВА в этом же растворителе значения  $a$  превышают единицу, а величины  $\gamma$  имеют нормальные значения. В последнем столбце табл. 2 приведены величины  $\gamma_{\text{расч}}$ , вычисленные по следующему соотношению [12, 13]:

$$\gamma = 1 - \frac{1}{3}(a+1)$$

Обнаруживается существенная, выходящая за пределы ошибок эксперимента разница в значениях  $\gamma$  и  $\gamma_{\text{расч}}$ . Это обстоятельство, а также завышенные величины  $a$  как в ДМФА, так и в ДМФА – ТГФ могут привести к поспешному заключению о проницаемости клубков сополимеров для растворителя и повышении жесткости их цепей. Действительно, формальное применение к вискозиметрическим данным теории [14], справедливой для макромолекул, гидродинамическое поведение которых моделируется протекаемой персистентной цепью, приводит к оценкам величин сегмента Куна для сополимеров АН – ВА  $\sim 60\text{--}80 \text{ \AA}$ . Поскольку исходные гомополимеры ПАН и ПВА относятся к разряду гибкоцепных с сегментом

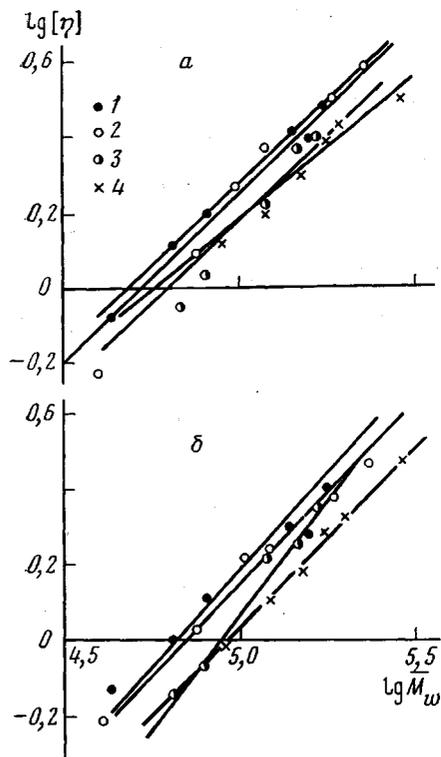
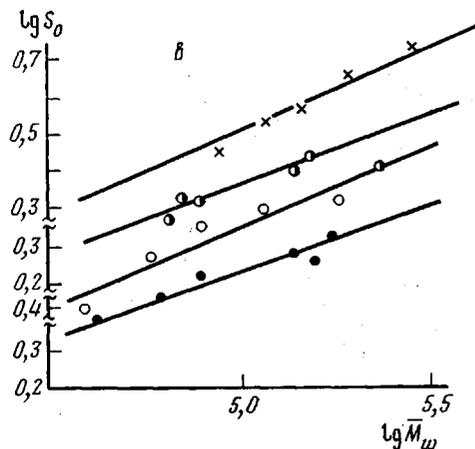


Рис. 2. Логарифмическая зависимость  $[\eta]$  (а, б) и  $S_0$  (в) от  $\bar{M}_w$  для фракций сополимера АН – ВА (1–3) и ПАН (4) в ДМФА (а) и ДМФА – ТГФ (б, в)



$\kappa_{\text{ун}} \sim 20 \text{ \AA}$ , значения  $A=60-80 \text{ \AA}$  следует признать совершенно нереальными.

При фракционировании сополимеров АН – ВА методом перекрестного фракционирования [2] ряд фракций оказался плохо растворимым в ДМФА. Рентгенографический анализ показал повышенную кристалличность этих фракций; интенсивность полосы поглощения  $D_{950}$ , характеризующей синдиотактичность блоков АН в сополимере, оказалась для них относительно большой ( $D_{950}/D_{2245}=0,1-0,4$ ). Синдиотактичность цепей полимеров влияет как на размер макромолекул в растворе [15], так и на гидродинамические характеристики растворов [7]. Кроме того, повторное фракционирование в системе ДМСО – толуол [1–3] шло не только по ММ и составу, но и по длинам последовательностей ВА-звеньев (рис. 3). Вследствие особенностей топологии реакционной системы [8] сополимер АН – ВА имеет, таким образом, частично блочную структуру, а это в свою очередь может в значительной мере повлиять на зависимости  $[\eta]$  и  $S_0$  от  $M$  [9]. В итоге как микроблочность цепей, так и наличие корреляционных зависимостей  $D_{950}(M)$  и  $\bar{n}(M)$  могут исказить гидродинамическую гомологию (выражение Френкеля [16]) – зависимости  $[\eta](M)$  и  $S_0(M)$  фракций сополимера АН – ВА. Для ПАН в ДМФ – ТГФ эти зависимости получены ранее [5]. «Нормальное» значение  $\gamma$  для этой системы является результатом компенсации нескольких эффектов и сольватации цепей полимера как ДМФА, так и ТГФ [5, 8]. Таким образом, обычные способы [12] устранения объемных эффектов экстраполяцией к  $M=0$  вискозиметрических данных не применимы для исследованных систем.

Единственная возможность определить невозмущенные размеры сополимеров АН – ВА – это воспользоваться комбинацией величин  $[\eta]$ ,  $A_2$  и  $M_w$  [12, 13, 17] отдельно для каждой фракции

$$\frac{A_2 M_w}{[\eta]} = 1,65 \lg [1 + 4,5(\alpha_R^2 - 1)], \quad \alpha_R^{2,43} = \alpha_v^3,$$

где  $\alpha_R$  – коэффициент набухания клубка в хорошем растворителе,

$$\alpha_v^3 = [\eta]/[\eta]_0, \quad [\eta]_0 = k_0 M_w^{1/2}$$

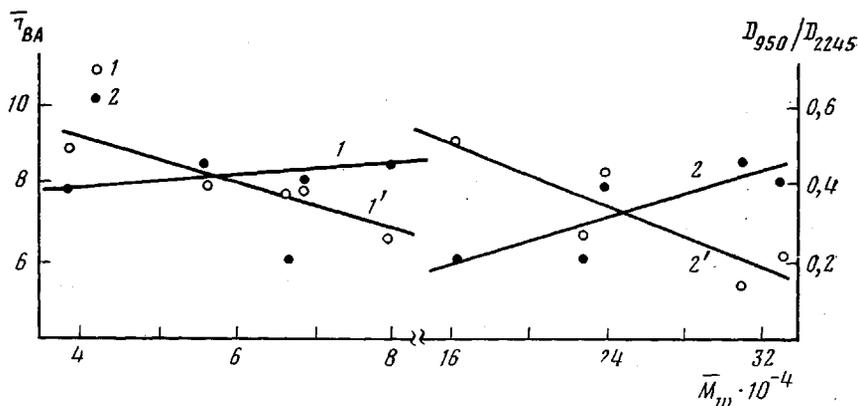


Рис. 3. Зависимость  $\bar{M}_w$  (1, 2) и относительной оптической плотности  $D_{950}/D_{2245}$  (1', 2') от  $M_w$  для низкомолекулярных (1, 1') и высокомолекулярных фракций (2, 2') сополимера АН – ВА

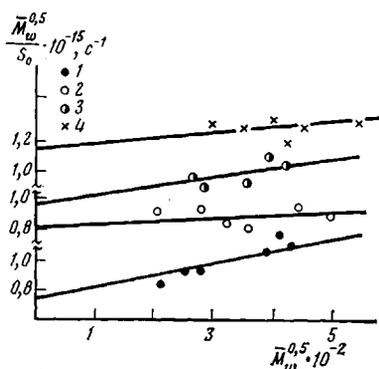


Рис. 4. Зависимость  $\bar{M}_w^{0.5}/S_0$  фракций сополимера АН – ВА (1–3) и ПАА (4) от  $M_w^{0.5}$  в ДМФА – ТГФ

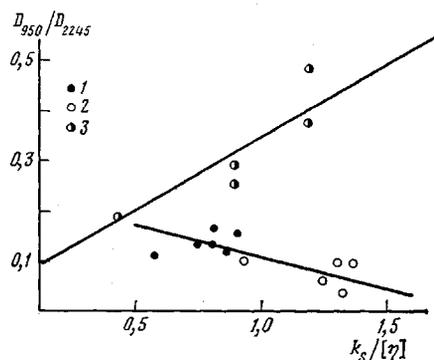


Рис. 5. Зависимость относительной оптической плотности  $D_{950}/D_{2245}$  от  $k_s/[\eta]$  для фракций сополимера АН – ВА (1–3)

( $[\eta]_0$  – характеристическая вязкость в  $\theta$ -растворителе),

$$\frac{\bar{h}_0^2}{M} = \left( \frac{k_0}{\Phi_0} \right)^{1/2} = \frac{A b_0}{M_0}$$

Здесь  $\bar{h}_0^2$  – невозмущенный квадрат расстояния между концами цепи,  $\Phi_0$  – константа Флори (для вычислений использовано значение  $\Phi_0 = 2,6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>),  $b_0$  – длина мономерного звена (2,5 Å),  $M_0$  – формульный вес мономерного звена (для сополимеров рассчитывали по правилу мольной аддитивности, используя значения  $M_0(\text{АН})=53$  и  $M_0(\text{ВА})=86$ ). Усредненные результаты вычислений приведены в табл. 3.

Поскольку зависимости  $S_0$  от  $M_w$  в ДМФА – ТГФ характеризуются нормальными показателями  $\gamma$ , их можно использовать для определения невозмущенных размеров по соотношению Кови – Байуотера [18] (рис. 4)

$$\frac{M^{1/2}}{S_0} = P \left( \frac{\eta_0 N_A}{1 - \bar{\nu} \rho_0} \right) \left[ \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{1/2} + 0,201 \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-1} B M^{1/2} \right],$$

где  $P$  – константа трения,  $N_A$  – число Авогадро,  $B$  – термодинамический параметр. Данные вычислений приведены в табл. 3. Для сравнения там же представлены невозмущенные размеры ПАА. В пределах ошибки эксперимента для всех образцов сополимеров длина сегмента Куна равна  $\sim 25$  Å, что близко к среднему для ПАА значению [7, 12, 19–21].

На рис. 5 представлена зависимость  $D_{950}/D_{2245}$  от  $k_s/[\eta]$  для фракций сополимеров АН – ВА. При значении  $k_s/[\eta] \sim 0,7$  зависимость разделяется на две ветви. Верхняя ветвь соответствует фракциям с повышенной блочностью ( $\bar{n}$  велико), нижняя – фракциям с небольшими длинами последо-

Невозмущенные размеры ПАН и сополимеров АН – ВА по гидродинамическим характеристикам растворов

Набор фракций, №	Образец среднего состава, вес. %	$(\bar{h}^2/M)$ , Å <sup>2</sup>	$\lambda$ , Å	$(\bar{h}^2/M)$ , Å <sup>2</sup>	$\lambda$ , Å
		по $[\eta]$ и $A_2$ в ДМФА		по $S_0$ в ДМФА – ТГФ	
1	12,6	1,35	28	0,78	18
2	19,2	1,50	32	1,04	24
3	23,5	1,03	20	1,30	30
ПАН	—	1,15	25	1,29	27

вательностей звеньев ВА ( $\bar{n}$  мало). Остается неясным, почему столь сильно отличающиеся по структуре цепи фракции сополимера АН – ВА дают одинаковые значения  $k_s/[\eta]$ .

Таким образом, представленные материалы свидетельствуют о том, что для адекватного понимания гидродинамических свойств растворов фракций статистического сополимера АН – ВА помимо стандартных характеристик ( $M_w$ ,  $\alpha$ ) необходимо привлекать характеристики микроструктуры цепей – стереорегулярность блоков АН (по  $D_{950}$ ) и распределения по длинам последовательностей ВА-звеньев (по смещению полос 1740 и 2245 см<sup>-1</sup>).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Никитина Н. П., Некрасов И. К. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 1, с. 96.
2. Никитина Н. П., Некрасов И. К. В кн.: Междунар. симп. по химическим волокнам. Модификация химических волокон. М.: НИИТЭХИМ, 1974, с. 104.
3. Никитина Н. П., Некрасов И. К., Глазковский Ю. В., Михеева Л. А. В кн.: Анализ мономеров, полимеров, промежуточных продуктов и сопутствующих веществ. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 88.
4. Gibson M. E., Heidner R. H. *Analyt. Chem.* 1961, v. 33, № 12, p. 1825.
5. Никитина Н. П., Некрасов И. К. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 71ХП-Д80. – Оpubл. в РЖХИМ, 1980, 4с45ДП.
6. Kotaka T., Donkai N., Ohnuma H., Inagaki H. *J. Polymer Sci. A-2*, 1968, v. 6, № 10, p. 1803.
7. Inagaki H., Hayashi K., Matsuo T. *Makromolek. Chem.* 1965, B. 84, S. 80.
8. Никитина Н. П., Некрасов И. К., Глазковский Ю. В., Михеева Л. А., Бедер Н. М. В кн.: Матер. науч.-техн. конф. «Растворение и растворители в технологии полимерных материалов». М.: НПО «Химволокно», 1982, с. 71, 73.
9. Ганичева С. И., Беляев В. М., Кривоногов В. В., Каллистов О. В., Френкель С. Я. *Высокомолек. соед. А*, 1982, т. 24, № 7, с. 1523.
10. Kashyap A. K., Kalpagam V. *Makromolek. Chem.*, 1979, B. 180, S. 1243.
11. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, с. 85.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 405.
13. Рафигов С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: Наука, 1978, с. 182.
14. Yatahawa H., Fujii M. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
15. Бириштейн Т. М., Пигицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964, с. 219.
16. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.–Л.: Наука, 1965, с. 76.
17. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981, с. 99.
18. Cowie J. M. G., Vywater S. *Polymer*, 1965, v. 6, № 4, p. 197.
19. Некрасов И. К., Кузовлева Р. В. *Высокомолек. соед. А*, 1971, т. 13, № 11, с. 2607.
20. Fritzsche P. *Faserforsch. und Textiltechn.*, 1968, B. 19, H. 11, S. 559.
21. Киргизбаева М. Ю., Монаков Ю. Б., Геллер Б. Э. *Узб. хим. журн.* 1979, № 4, с. 18.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетических волокон

Поступила в редакцию  
28.IX.1983

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS  
AND MOLECULAR CHARACTERISTICS OF COPOLYMERS  
OF ACRYLONITRILE WITH VINYL ACETATE

*Nikitina N. P., Nekrasov I. K., Glazkovskii Yu. V.*

Summary

The intrinsic viscosities  $[\eta]$  of fractions of random copolymer of acrylonitrile with vinyl acetate in DMFA and DMFA - THF binary solvent (1:1 volume fractions) have been measured. In DMFA  $M_w$  and the second virial coefficients  $A_2$  and in DMFA - THF the sedimentation constants  $S_0$  were determined by the method of approximation to sedimentational equilibrium. From  $[\eta]$ ,  $A_2$  and  $M_w$  the unperturbed dimensions for fractions of various composition were calculated; the length of Kuhn segment was equal to  $\sim 25$  Å on the average. Some anomalies of hydrodynamic behaviour of solutions can be explained only with account of microstructure of chains - stereoregularity of acrylonitrile blocks and sequence length distribution of vinyl acetate units determined by IR-spectroscopy method.