

ПАРАМЕТР РАСТВОРИМОСТИ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ  
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АКРИЛОНИТРИЛОМ  
И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Василова О. И., Зайцева В. В., Кучер Р. В.

Одной из основных характеристик межмолекулярного взаимодействия в полимерах является параметр растворимости, равный корню квадратному из плотности энергии молекулярной когезии и часто используемый [1] для энергетической оценки качества различных растворителей. В литературе большое внимание уделяется изучению параметра растворимости бинарных сополимеров [2–4]. Между тем для трехкомпонентных сополимеров такие данные отсутствуют.

В настоящем сообщении представлены обнаруженные закономерности изменения характеристической вязкости  $[\eta]$  и экспоненты  $a$  в известном уравнении Марка – Куна – Хаувинка для трехкомпонентных сополимеров стирола с акрилонитрилом (АН) и ММА от параметра растворимости растворителей  $\delta_1$ , а также полученные значения параметра растворимости названных сополимеров  $\delta_2$ .

Исследовали трехкомпонентные сополимеры стирола с АН и ММА, полученные радикальной сополимеризацией в массе [5] в присутствии 0,1 мол.% пероксида бензоила при 348 К и глубине превращения  $10\pm1\%$ . Средний состав исследуемых сополимеров, определенный методами ИК- и масс-спектроскопии [6], приведен в таблице.

Сополимеры фракционировали по ММ дробным осаждением метанолом из 0,5%-ных растворов в МЭК (образцы 1–3, 5 и 6) и в ДМФА (образец 4) по ускоренной методике Алфрея – Марка [7] в условиях, описанных в работах [5, 8]. Средний состав фракций, определенный методом ИК-спектроскопии [6], соответствовал в пределах  $\sim 2$  отн.% среднему составу исходных образцов.

Значения экспоненты  $a$  получены в работах [5, 8] из наклона линейных зависимостей  $\lg[\eta]$  ряда фракций от  $\lg M_w$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  растворов определяли по общепринятой методике [7] в вискозиметре с висячим уровнем типа Оствальда при  $303\pm0,1$  К. Растворителями служили очищенные этилбензол, бензол, хлорбензол, толуол, хлороформ, 1,2-ДЭ, 1,4-диоксан, ТГФ, МЭК, пиридин, анилин, ДМФА и ДМСО.

Для изучения зависимости  $[\eta]=f(\delta_1)$  использовали одну из фракций каждого образца. Фракции имели практически одинаковую  $M_w$ , колеблющуюся в пределах  $(26\text{--}31)\cdot10^4$ .

Результаты всех измерений характеристической вязкости  $[\eta]$  и экспоненты  $a$  представлены в таблице.

Как видно,  $[\eta]$  сополимеров тем больше, чем больше  $a$ , т. е. чем выше термодинамическое качество растворителя. Такие результаты характерны для макромолекул гибкоцепных полимеров, которые в разбавленных растворах принимают конформации хаотически свернутого гауссова клубка. Закономерности изменения  $[\eta]$  макромолекул сополимеров от параметра растворимости  $\delta_1$  приведены на рис. 1. Симбатно  $[\eta]$  изменяются значения экспоненты  $a$  (таблица).

Наблюдаемый параболический характер зависимостей  $[\eta]=f(\delta_1)$  (рис. 1) и  $a=f(\delta_1)$  (таблица) объясняется тем, что, согласно теории регулярных растворов [1], изменение термодинамических функций, в частности внутренней энергии, процесса растворения пропорционально величине  $(\delta_1-\delta_2)^2$ . По мере увеличения разности  $(\delta_1-\delta_2)^2$  взаимная растворимость ухудшается. На данные кривые не укладываются, однако, значения  $[\eta]$  образцов 1–3, 5, 6 в хлороформе (рис. 1,  $a - \circ, \delta, e$ , точка 1), образца 1 в ТГФ (рис. 1,  $a$ , точка 2), образцов 2, 3, 5 в хлорбензоле и 1,4-диоксане (рис. 1,  $b, \circ, \delta$ , точки 3, 4).

Причиной наблюдаемого разброса значений  $[\eta]$  и  $a$ , вероятно, можно

признать специфические взаимодействия, обусловленные избирательной сольватацией звеньев того или иного типа и приводящие к существенным изменениям соотношения энтропийных и энタルпийных факторов процесса растворения. Так, хлороформ, ТГФ, хлорбензол и 1,4-диоксан являются очень хорошими растворителями для звеньев ММА и стирола [9] и не растворяют звеньев АН. Поэтому закономерно, что для макромолекул образцов 1 и 6, полученных из мономерных смесей с содержанием АН

**Параметр растворимости растворителей  $\delta_1$ , значения характеристической вязкости  $[\eta]$  и экспоненты  $a$  для исследуемых образцов**

Растворитель	$\delta_1^*$ , (Дж/л) $^{1/2}$	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 2,9 \cdot 10^5$	$a$	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 2,8 \cdot 10^5$	$a$	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 3,1 \cdot 10^4$	$a$
		образец 1		образец 2		образец 3	
Этилбензол	573,9	76,4	0,60	Не растворяется		Не растворяется	
Толуол	580,4	89,0	0,66	Не растворяется		Не растворяется	
Хлороформ	595,9	132,5	0,74	130,2   0,73		149,0   0,72	
Бензол	596,5	101,3	0,68	Не растворяется		Не растворяется	
МЭК	599,8	89,0	0,66	95,3	0,65	103,5	0,62
ТГФ	615,9	132,5	0,74	120,0	0,71	132,2	0,69
Хлорбензол	619,2	118,0	0,72	99,5	0,67	85,0	0,56
1,2-ДХ	644,4	124,0	0,73	130,5	0,73	149,0	0,72
1,4-Диоксан	647,0	118,0	0,72	108,0	0,69	92,4	0,60
Пиридин	686,5	124,2	0,73	135,5	0,74	156,0	0,73
Анилин	714,3	128,0	—	—	—	—	—
ДМФА	785,5	91,6	0,66	104,8	0,68	126,0	0,68
ДМСО	836,6	Не растворяется		Не растворяется		77,6	0,53

Растворитель	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 2,6 \cdot 10^5$	$a$	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 2,9 \cdot 10^5$	$a$	$[\eta]$ , л/кг для фракции с $M_w =$ $= 2,8 \cdot 10^4$	$a$
	образец 4		образец 5		образец 6	
Этилбензол	Не растворяется		Не растворяется		45,2	0,55
Толуол	Не растворяется		Не растворяется		60,5	0,66
Хлороформ	81,5   0,54		128,2   0,76		99,0	0,79
Бензол	Не растворяется		Не растворяется		75,0	0,73
МЭК	91,0   0,58		85,0   0,66		65,7	0,68
ТГФ	95,5   0,59		107,7   0,72		83,2	0,75
Хлорбензол	Не растворяется		71,0   0,61		83,2	0,75
1,2-ДХ	125,0   0,67		120,0   0,75		94,5	0,78
1,4-Диоксан	Не растворяется		95,5   0,69		85,7	0,76
Пиридин	138,0   0,70		120,0   0,75		90,0	0,77
Анилин	135,0   —		123,0   —		90,0   —	
ДМФА	142,0   0,71		101,3   0,70		62,0   0,67	
ДМСО	106,0   0,64		Не растворяется		Не растворяется	

\* Данные взяты из работы [9].

Примечание. Содержание звеньев стирола, АН и ММА, мол. доли: образец 1 — 0,71 : 0,24 : 0,05; образец 2 — 0,54 : 0,35 : 0,11; образец 3 — 0,48 : 0,37 : 0,15; образец 4 — 0,20 : 0,42 : 0,38; образец 5 — 0,25 : 0,24 : 0,51; образец 6 — 0,27 : 0,13 : 0,60.

~0,16 мол. долей [8] (так как энергетически невыгодные контакты звеньев АН с данными растворителями невелики), наблюдаемые значения экспоненты  $a$  оказались более высокими (таблица), т. е. конформации клубков отвечают более развернутому состоянию макромолекулы.

Для образцов, полученных из мономерных смесей с более высокой долей АН, термодинамическое качество этих растворителей постепенно ухудшается (уменьшение экспоненты  $a$  в хлороформе от 0,74 до 0,79 для образцов 1 и 6 до 0,54 для образца 4; в ТГФ — для этих же растворителей — соответственно от 0,74 и 0,75 до 0,59; в хлорбензоле и диоксане от

0,75 и 0,76 для образца 6 до 0,71 и 0,69 для образца 5; от 0,72 для образца 1 до 0,56 и 0,60 для образца 3), т. е. постепенно образуются более сжатые конформации, по-видимому, вследствие частичной растворимости макромолекул из-за «выпадения на себя» [10] нерастворимых звеньев АН. По этой же причине сополимер 4, образованный из мономерной смеси, содержащей 0,76 мол. долей АН [8], и обладающий самым высоким его

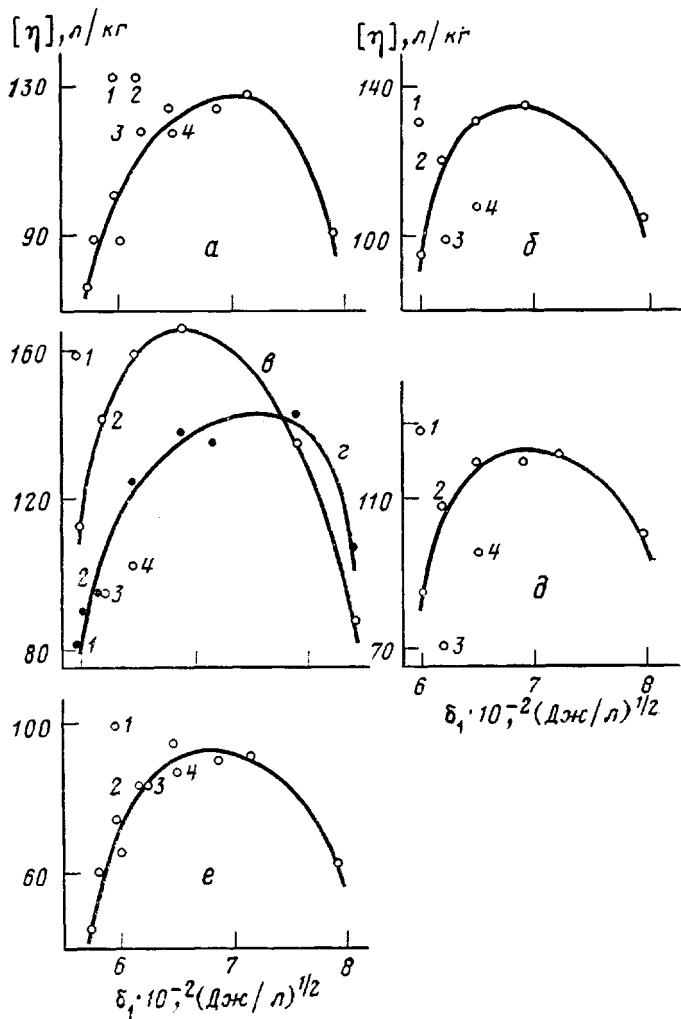


Рис. 1. Зависимость  $[\eta] = f(\delta_1)$  для фракции образцов 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d, светлые точки), 5 (d, темные точки) и 6 (e). Точки отвечают растворам в хлороформе (1), ТГФ (2), хлорбензоле (3), диоксане (4).

содержанием, равным 42 мол. % (таблица), в хлорбензоле и 1,4-диоксане нерастворим вовсе.

Избирательная сольватация звеньев той или иной природы имеет место и в остальных селективных растворителях, какими для звеньев MMA и стирола являются также бензол, этилбензол, толуол, МЭК, 1,2-ДХ и пиридин, а для звеньев АН — ДМСО. На это указывает наблюдаемое (как и для растворов в хлороформе, ТГФ, хлорбензоле и 1,4-диоксане) закономерное ухудшение термодинамического качества этих растворителей (уменьшение величины  $a$ , таблица) при увеличении содержания в исходной смеси мономеров соответствующего нерастворимого компонента.

В результате такой закономерности в этилбензоле, толуоле и бензole не растворимы образцы 2–5, а в ДМСО – образцы 1, 2, 5 и 6 (таблица).

Однако в данном случае соотношение энтропийных и энタルпийных факторов процесса растворения остается, вероятно, постоянным, поэтому значения  $[\eta]$  (и  $a$ ) в зависимости от  $\delta_1$  охватываются одной, соответствующей для каждого образца, параболической кривой. Из рис. 1 видно, что на эту кривую укладываются также значения  $[\eta]$  (и  $a$ ) (таблица) растворов образцов 2–6 в ТГФ (рис. 1, б–е, точка 2), 4 в хлороформе (рис. 1, г, точка 1), 6 в 1,4-диоксане и хлорбензоле (рис. 1, а, е, точки 4, 3). Такие результаты убеждают, что, как и следовало ожидать, специфические взаимодействия растворов сополимеров в селективных растворителях зависят как от состава сополимера, так и от природы растворителя.

Известно, что теория регулярных растворов не учитывает специфических взаимодействий, поэтому непригодна даже для большинства растворов низкомолекулярных жидкостей. Вполне понятно, что эта теория не может адекватно описать поведение таких сложных систем, как растворы трехкомпонентных сополимеров.

Параболические зависимости рис. 1, а–е позволяют определить [1] величину параметра растворимости исследуемых сополимеров  $\delta_2$ . Для этого применили обработку указанных зависимостей  $[\eta]=f(\delta_1)$ , предложенную в работе [11], согласно которой экспериментальные данные представляли в координатах  $[1/V_1(1-[\eta]/[\eta]_{\max})]^{1/2}=f(\delta_1)$  ( $V_1$  – мольный объем растворителя;  $[\eta]_{\max}$  – максимальная характеристическая вязкость соответствующей каждому сополимеру параболы  $[\eta]=f(\delta_1)$ ). Получены прямые, приведенные в качестве примера для образцов 6 и 4 на рис. 2; точки пересечения этих прямых с осью абсцисс дают значения параметра  $\delta_2$ , равные  $692 \pm 13$ ;  $699 \pm 19$ ;  $705 \pm 13$ ;  $744 \pm 19$ ;  $712 \pm 19$ ;  $686 \pm 13$  ( $\text{Дж}/\text{л}$ ) $^{1/2}$  для образцов 1–6 соответственно. Это больше, чем  $\delta_2$  для ПС, ПММА и меньше, чем для ПАН, равных соответственно 589; 602 и 770 ( $\text{Дж}/\text{л}$ ) $^{1/2}$  [9].

Таким образом, значения  $\delta_2$  сополимеров, полученных из мономерных смесей с  $\leq 51,5$  мол.% АН, практически одинаковы:  $(686-712) \pm \pm (13-19)$  ( $\text{Дж}/\text{л}$ ) $^{1/2}$ . Дальнейшее увеличение содержания АН в исходной смеси приводит к значениям  $\delta_2$ , весьма близким к  $\delta_2$  для ПАН.

Недавно в работе [12] для расчета  $\delta_2$  разработан вариант метода групповых вкладов, учитывающий природу окружения каждого атома в молекуле, коэффициент упаковки молекул, а также тип межмолекулярного взаимодействия. Метод работы [12] применили для вычисления параметра  $\delta_2$  трехкомпонентных сополимеров стирола с АН и ММА и получили формулу

$$\delta_2^2 = \frac{x_1 \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_1 + x_2 \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_2 + x_3 \left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_3}{N_A [x_1 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_1 + x_2 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_2 + x_3 \left( \sum_i \Delta V_i \right)_3]}, \quad (1)$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  – мол. доли в сополимере звеньев стирола, АН и ММА;  $\left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_1$ ,  $\left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_2$ ,  $\left( \sum_i \Delta E_i^* \right)_3$  – эффективная мольная энергия когезии мономерных звеньев, состоящая из эффективных мольных энергий когезии атомов  $\Delta E_i^*$ ;  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_1$ ,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_2$ ,  $\left( \sum_i \Delta V_i \right)_3$  – ван-дер-ваальсов объем мо-

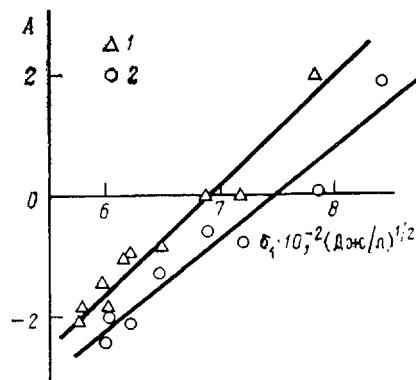


Рис. 2. Зависимость  $A=f(\delta_1)$  для образцов 6 (1) и 4 (2).  $A=[1/V_1 \times (1-[\eta]/[\eta]_{\max})]^{1/2} \cdot 10^3$  (моль/л) $^{1/2}$

померных звеньев, складывающийся из ван-дер-ваальсовых объемов атомов  $\Delta V_i$ ;  $N_A$  — число Авогадро.

Согласно работе [12], значения  $\sum_i \Delta E_i^*$  для звеньев стирола, АН и ММА принимали равными соответственно 22990; 19324; 21080 Дж/моль, а  $N_A \sum_i \Delta V_i$   $66 \cdot 10^{-3}$ ;  $32,6 \cdot 10^{-3}$  и  $58,5 \cdot 10^{-3}$  л/моль. Рассчитанные по формуле (1) значения  $\delta_2$  равны для образцов 1, 2, 3, 4, 5 и 6 соответственно 619; 634; 638; 650; 626 и 612 (Дж/л) $^{1/2}$ . Сравнение этих значений с полученными экспериментально показывает, что они оказались на  $\sim 13\text{--}17\%$  ниже. Это больше экспериментальной ошибки определения  $\delta_2$ , равной  $\sim 2\text{--}3\%$ , и указывает, видимо, на более сложное, чем постулируется правилом аддитивности, межмолекулярное взаимодействие в сополимерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Колмакова Л. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 483.
2. Schneier B. // Polymer Letters. 1972. V. 10. № 12. Р. 245.
3. Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Кронман А. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 199.
4. Seymour R. B., Wood H. A. // Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. Р. 402.
5. Василова О. И. Дис ... канд. хим. наук. Донецк: Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР, 1986. 148 с.
6. Зайцев Ю. С., Зайцева В. В., Андреев А. П., Поттоева Т. В. // Пласт. массы. 1976. № 10. С. 53.
7. Шатеништейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И., Изюмиников А. А. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров. М., Л. 1964. С. 188.
8. Василова О. И., Кучер Р. В. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 12. С. 2488.
9. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 536.
10. Поддубный И. Я., Эренбург Е. Г., Карташева Г. Г. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 5. С. 1132.
11. Matsuo T. // Polymer Preprints. 1979. V. 20. № 1. Р. 895.
12. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 857.

Институт физико-органической  
химии и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
5.I.1987

УДК 541.64:542.952

#### СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Абрамян Р. К., Лагунов В. М., Мачинская М. В.

Известно [1–3], что сополимеризация малеинового ангидрида (МА) с рядом непредельных соединений сопровождается комплексообразованием между мономерами и приводит к образованию сополимеров с регулярным чередованием элементарных звеньев. Характер ассоциативного взаимодействия в таких системах определяет особенности механизма полимеризации и структуру образующихся продуктов. Выявленная ранее [4, 5] спонтанная сополимеризация N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) и МА с образованием чередующихся полимеров также может определяться донорно-акцепторным взаимодействием между сомономерами, вероятность которого связана со структурой ДМАЭМ, относящегося к *n*-донорам,