

4. Ю. С. Черкинский, Химия полимерных неорганических вяжущих веществ, «Химия», 1967, стр. 21.
5. Д. Р. Ван-Везер, Фосфор и его соединения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 353.
6. Г. М. Бартенев, А. С. Еремеева, Высокомолек. соед., 2, 508, 1960.
7. О. С. Сироткин, Е. В. Кузнецов, Тезисы докладов III Всесоюзной конференции «Диффузионные явления в полимерах», Рига, 1977, стр. 332.
8. О. С. Сироткин, Е. В. Кузнецов, Тезисы докладов II Всесоюзного совещания «МОС для получения металлических и окисных покрытий», «Наука», 1977, стр. 63.
9. Г. Г. Девятых, О. С. Сироткин, Е. В. Кузнецов, И. Д. Ковалев, Н. В. Ларин, Докл. АН СССР, 236, 1406, 1977.
10. О. С. Сироткин, Е. В. Кузнецов, Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров, Казанский химико-технологический ин-т, 1978, № 7, стр. 41.
11. О. С. Сироткин, Тезисы докладов III Республикаской конференции молодых ученых по химии и физикохимии высокомолекулярных соединений, «Наукова думка», 1979, стр. 12.

УДК 541(64+8) : 547(322+39)

## К ВОПРОСУ ОБ АДДИТИВНОСТИ ПРИ РАСЧЕТЕ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛХЛОРИДА С АКРИЛОНИТРИЛОМ, МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ, ВИНИЛАЦЕТАТОМ

*Шилов Г. И., Овчинников Ю. В., Бронман А. Г.*

Для расчета параметра растворимости  $\delta$  статистических сополимеров применяют методы [1, 2], основанные на работах Скетчера [3] и Смолла [4]. Как известно [1, 5], расчетный метод Смолла не рекомендуется использовать, когда полимеры содержат гидроксильные, амино-, амидо- или карбоксильные группы, имеющие выраженную тенденцию к образованию водородных связей.

В данной работе проведена сравнительная оценка параметров растворимости сополимеров винилхлорида (ВХ) с акрилонитрилом (АН), метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА), рассчитанных по методике работы [2] и определенных экспериментально. Такая оценка позволяет выяснить возможность применения метода и уравнений, описанных в работе [2], для расчета  $\delta$  указанных сополимеров.

Исследовали сополимеры ВХ-АН, ВХ-ММА и ВХ-ВА, широко применяемые для производства волокон, лаков, клеев, а также для создания пластифицированных и жестких материалов с улучшенной перерабатываемостью.

Сополимеры ВХ с АН\* были получены эмульсионным способом с использованием в качестве эмульгатора алкилмоносульфоната натрия в присутствии окисительно-восстановительной системы перманганат калия — шавелевая кислота. При синтезе суспензионных сополимеров ВХ с ВА и ВХ с MMA\*\* в качестве инициатора применяли азодизобутиронитрил, защитным коллоидом служила метилоксипропицеллюзоза (для системы ВХ-ММА) или смесь стиromалеината 100%-ной степени омыления с поливиниловым спиртом (для системы ВХ-ВА). Для получения статистических сополимеров, сильно различающихся по соотношению входящих в их состав звеньев мономеров разной химической природы, но имеющих близкие значения ММ, процесс полимеризации осуществляли в каждом конкретном случае при определенной температуре (для рассматриваемых серий температурный интервал составлял 43–64°).

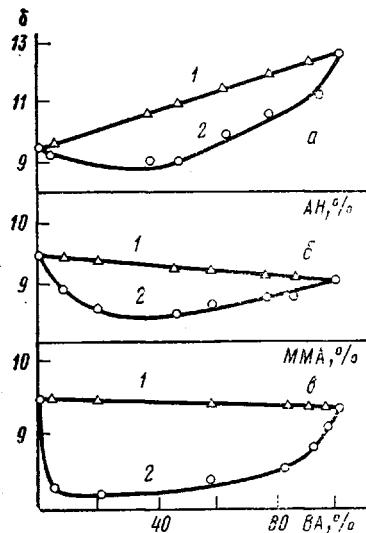
Для экспериментального определения  $\delta$  применяли метод ГЖХ [6], используя нерастворители с известными  $\delta$ : гексан, гептан, октан, *n*-бутанол, этанол и метанол; температура проведения опытов 80°. Хроматографирование проводили на хроматографе «Цвет-100» в стеклянной колонке длиной 1 м, применяя в качестве газа-носителя азот, с катарометром. Параметр растворимости находили из зависимости ве-

\* Синтезированы Л. Н. Михотовой.

\*\* В синтезе принимала участие М. А. Чекушина.

личини  $\lg v_g p^0$  от  $\delta$  нерастворителя ( $v_g$  — объем удерживания,  $p^0$  — парциальное давление паров нерастворителя). Величину  $\delta$ , соответствующую положению экстремальной точки этой зависимости, принимали за  $\delta$  исследуемого образца.

Метод был проверен на образцах гомополимеров ПВХ, ПАН, ПММА и ПВА при применении в качестве сорбатов стеклянного порошка и шамотного кирпича (размер зерна 0,5 мм). На насадку наносили полимеры в количестве 20% от веса сорбата выпариванием из растворов в ТГФ (для ПВХ, ПММА и ПВА) и в ДМФ (для ПАН). Кроме того, проводили опыты, в которых гомополимеры и сополимеры помещали непосредственно в колонку в виде порошка. Экспериментально найденные величины  $\delta$  для указанных полимеров при применении этих сорбатов были близки между собой и находились в пределах опытных значений, табулированных в работе [1].



Зависимость параметра растворимости  $\delta$  от состава сополимеров ВХ с АН (а), ММА (б) и ВА (в), расчетные (1) и экспериментальные (2) значения

ния  $\delta$  сополимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что даже небольшое содержание второго компонента в сополимерах приводит к значительному изменению  $\delta$ , при этом наблюдали существенное отклонение экспериментально найденных величин от расчетных.

Принципиально важным является то, что для всех исследованных систем имеются такие составы сополимеров, параметры растворимости которых ниже  $\delta$  соответствующих гомополимеров.

Такой характер изменения  $\delta$  является вполне закономерным, поскольку введение в цепь второго мономера оказывает влияние на молекулярную и надмолекулярную структуру сополимера [7, 8], что, естественно, приводит к более сложному изменению межмолекулярного взаимодействия, чем это постулировано правилом аддитивности [7].

Таким образом, расчет параметра растворимости статистических сополимеров ВХ-АН, ВХ-ММА и ВХ-ВА, основанный на аддитивном вкладе входящих в их состав мономерных звеньев разной химической природы, неправомочен.

Поступила в редакцию  
4 II 1980

## ЛИТЕРАТУРА

- Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 138.
- B. Schneier, Polymer Letters, 10, 345, 1972.
- G. Scatchard, Chem. Rev., 8, 321, 1931.
- P. Тюде, Т. Ковай, Физическая химия полимеров, «Химия», 1977, стр. 160.

5. Энциклопедия полимеров, т. 1, «Советская энциклопедия», 1972, стр. 1044.  
 6. А. Г. Гроздев, Б. М. Степанов, Высокомолек. соед., Б17, 907, 1975.  
 7. С. Г. Зеликман, Н. В. Михайлов, Высокомолек. соед., 1, 1077, 1959.  
 8. M. Kolinsky, M. Ryska, J. Polymer Sci., C. 23, 31, 1968.

УДК 541.64:543.422.23

## АНИЗОТРОПНАЯ СПИН-РЕШЕТОЧНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВАХ ПОЛИМЕРОВ

*Григорьев В. П.*

В работе [1] теоретически рассмотрена релаксация поперечной намагниченности в системе, состоящей из пар протонов, связанных с молекулярными цепями. В основу расчетов положена модель молекулярной цепи типа модели Рауза [2], согласно которой молекулярная цепь делится на ряд субъединиц. Предполагается, что к концам каждой субъединицы приложены растягивающие силы  $f$ , отражающие факт существования зацеплений [1, 3, 4]. Среднее время жизни сетки зацеплений не меньше, чем характеристическое время магнитной релаксации. Вектор, соединяющий концы субъединицы, флукутирует относительно среднего значения. Это анизотропное движение не усредняет до нуля диполь-дипольное взаимодействие протонов. Диполь-дипольное взаимодействие между различными парами ядер не учитывается. Пары ядер неэквивалентны, так как величина неусредненной части гамильтониана для них различна. Наблюдаемый сигнал ядерной индукции системы получается путем усреднения по всем парам системы с помощью соответствующей функции распределения. Однако вопрос о спин-решеточной релаксации такой системы в работе [1] не обсуждается. Релаксация продольной намагниченности рассматривается в данном сообщении.

Как известно, время спин-решеточной релаксации отдельной пары может быть рассчитано по соотношению [5]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \gamma^4 \hbar^2 j(j+1) [I^{(1)}(\omega_0) + I^{(2)}(2\omega_0)], \quad (1)$$

где  $j$  — спин ядра,  $I^{(1)}(\omega_0)$  и  $I^{(2)}(2\omega_0)$  — функции спектральной плотности,  $\omega_0$  — резонансная частота. Воспользуемся для  $I^{(1)}(\omega_0)$  и  $I^{(2)}(2\omega_0)$  функциями, полученными в работе [1]

$$I^{(1)}(\omega_0) = \frac{3\mu^4}{25b^6\sigma^6} \left[ \frac{2\sigma^2}{3} \rho(\omega_0) + n^2 p^2 (1 + \cos^2 \beta) \chi(\omega_0) \right]$$

$$I^{(2)}(2\omega_0) = \frac{24\mu^4}{25b^6\sigma^6} \left[ \frac{\sigma^2}{3} \rho(2\omega_0) + n^2 p^2 (1 - \cos^2 \beta) \chi(2\omega_0) \right] \quad (2)$$

В соотношениях (2)  $b$  — расстояние между протонами,  $n$  — число звеньев в субъединице,  $\mu$  — длина звена,  $\sigma^2$  — среднеквадратичное расстояние между концами субъединицы,  $p = \frac{\mu^2 f}{3kT}$ ,  $\beta$  — угол, который составляет сила, приложенная к субъединице, с направлением оси  $z$  системы координат;

$$\rho(u) = \int_0^\infty e^{iu\tau} (\delta(\tau))^2 d\tau, \quad \chi(u) = \int_0^\infty e^{iu\tau} \delta(\tau) d\tau,$$

где  $\delta(\tau)$  — функция корреляции Рауза.