

Кривые состава сополимера акрилонитрил — стирол, полученные с использованием инициирующей системы МК — PCl_3 , свидетельствуют о радикальном характере процесса (рис. 2). Известно, что при анионном механизме роста цепи сополимеры акрилонитрил — стирол сильно обогащены акрилонитрилом, при катионном — стиролом. Вместе с тем следует отметить, что в присутствии PCl_3 сохраняются значительные отличия кривых состава при инициировании сополимеризации элементоорганическим (МК) и органическим (ПБ) пероксидами, т. е. сохраняется принципиальная возможность регулирования состава и, следовательно, композиционной однородности сополимеров за счет природы инициатора.

Авторы благодарят Н. В. Кочнева за ПМР-спектроскопические измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Тарабарина А. П., Семчиков Ю. Д., Масленников В. П., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 906.
2. Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д., Яблокова Н. В., Кабанова Е. Г., Курский Ю. А., Александров Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 825.
3. Хадсон Р. Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений. М. 1967. С. 341.
4. Flurry R. L., Boozer Ch. E. // J. Organ. Chem. 1966. V. 31. № 7. P. 2077.
5. Кабанова Е. Г., Яблокова Н. В., Александров Ю. А., Нистратова Л. Н., Копылова Н. А., Семчиков Ю. Д. // Химия элементоорганических соединений. Горький, 1982. С. 37.
6. Трубников А. В., Гольдфейн М. Д., Кожевников Н. Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2448.
7. Foster R., Fyce C. A. // Chem. Commun. 1965. № 3. Р. 642.
8. Нуртдинов С. Х., Хайруллин Р. С., Исмагилова Н. И., Зыкова Т. В., Цивунин В. С. // Химия и применение фосфорорганических соединений. М., 1974. С. 113.

Научно-исследовательский
институт химии при Горьковском
государственном университете
им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
28.VII.1986

УДК 541.64:536.7

ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОКСИДОМ

Сагдиева З. Г., Мягкова Н. В., Нургалиева Ф. Ф.,
Тиллаев Р. С.

Растворение, или взаимное смешение, компонентов — сложный физико-химический процесс, в котором контакты между однородными молекулами полностью или частично заменяются контактами между разнородными молекулами, что приводит к изменению внутренней энергии системы, которое равно теплоте растворения [1].

По сравнению с линейными гомополимерами макромолекулы привитых сополимеров обладают большим числом степеней свободы благодаря возможным вариациям химического состава, числа и длины боковых цепей, а также внутри- и межцепным взаимодействиям.

Для выяснения вопроса о роли боковых цепей привитых сополимеров при растворении были исследованы привитые сополимеры ПВС с поливинилпиридиноксидом (ПВПО) с различным содержанием, длиной боковых цепей, и определены теплоты их растворения в воде.

Привитые сополимеры ПВС — ПВПО получали методом одновременного облучения смесей ПВС и мономера 4-винилпиридина при разных соотношениях полимер — мономер. Описание исходных реагентов, методика синтеза, выделение и идентификация привитых сополимеров ПВС — ПВП, дальнейшее окисление боковых цепей поливинилпиридина в ПВПО

описаны в работе [2]. Эксперименты выполняли на дифференциальном калориметре ДАК-1-1 при 298 К. Исследуемые объекты предварительно вакуумировали до постоянного веса, термостатировали.

Из основного уравнения термодинамики следует, что самопроизвольному растворению, т. е. отрицательному значению свободной

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

энергии смешения ΔG , способствуют отрицательные значения ΔH , т. е. экзотермическое растворение. Привитые сополимеры ПВС – ПВПО и составляющие их гомополимеры ПВС и ПВПО растворяются в воде с выделением тепла (таблица).

Термодинамические параметры привитых сополимеров
ПВС – ПВПО

Полимер	[ПВПО], %	ΔH	ΔG	$T\Delta S$	d
		Дж/г	Дж/г	Дж/г	
ПВС	–	-10,384	-5,6	-4,781	1,2614
ПВС – ПВПО	39,5	-19,97	-9,4	+10,579	1,3487
ПВС – ПВПО	61,1	-45,14	-15,0	+30,128	1,3177
ПВС – ПВПО	68,9	-56,37	-20,0	+36,55	1,2397
ПВПО	–	-15,52	-40,6	+25,092	1,2718

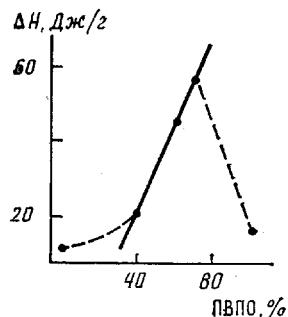
Из представленных в таблице экспериментальных результатов следует, что в теплоту взаимодействия привитых сополимеров с водой определенный вклад вносят боковые цепи привитых сополимеров, содержащих NO-группы. Большие экзотермические эффекты – результат образования водородных связей между NO-группами привитого компонента и водой.

Не следует исключать эффект взаимодействия воды с гидроксильными группами основной цепи, поскольку теплоты растворения не аддитивно зависят от состава привитого сополимера (рисунок). Следовательно, для хорошей растворимости привитых сополимеров необходимо, чтобы все части макромолекулы взаимодействовали с растворителем экзотермически [3].

Увеличение теплового эффекта взаимодействия привитого сополимера с водой свидетельствует о разрыхлении структуры сополимеров в результате акта прививки. Действительно, при определении плотности привитых сополимеров ПВС – ПВПО наблюдается уменьшение ее в ряду сополимеров, причем увеличение тепловых эффектов с увеличением привитого компонента в ряду сополимеров соответствует уменьшению плотности [4].

Зависимость теплот растворения от состава привитого сополимера ПВС – ПВПО

Об изменении растворяющей способности растворителя судят по изменению термодинамических функций при взаимодействии растворителя с привитыми сополимерами по сравнению с исходными полимерами. Из данных изотерм сорбции были рассчитаны величины ΔG [5]. Из полученных значений ΔG видно, что чем больше сорбция, тем больше сродство полимера к растворителю. Термодинамическое средство ΔG^m полимер – растворитель улучшается в ряду сополимеров с увеличением содержания привитого компонента. Полученные данные свидетельствуют о том, что если процесс растворения в системе ПВС – ПВПО в воде характеризуется выделением тепла и положительными значениями энтропии, то решающая роль принадлежит энергетическому члену, превышающему по абсолютной величине энтропийный член.



Зависимость теплот растворения от состава привитого сополимера ПВС – ПВПО

Об изменении растворяющей способности растворителя судят по изменению термодинамических функций при взаимодействии растворителя с привитыми сополимерами по сравнению с исходными полимерами. Из данных изотерм сорбции были рассчитаны величины ΔG [5]. Из полученных значений ΔG видно, что чем больше сорбция, тем больше сродство полимера к растворителю. Термодинамическое средство ΔG^m полимер – растворитель улучшается в ряду сополимеров с увеличением содержания привитого компонента. Полученные данные свидетельствуют о том, что если процесс растворения в системе ПВС – ПВПО в воде характеризуется выделением тепла и положительными значениями энтропии, то решающая роль принадлежит энергетическому члену, превышающему по абсолютной величине энтропийный член.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриева В. А., Выгодский Л. С., Сазин С. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2136.
2. Сагдиева З. Г., Нургалиева Ф. Ф., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. // Узб. хим. журн. 1983. № 3. С. 21.
3. Волынская А. В., Годовский Ю. К., Папков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 5. С. 1059.
4. Ташмухамедов С. А. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1977. С. 34.
5. Нургалиева Ф. Ф., Сагдиева З. Г., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 1. С. 37.

Ташкентский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
28.VII.1986

УДК 541.64:539.199:543.422.23

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В СИСТЕМЕ ЖЕЛАТИНА — МОДИФИКАТОР ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

Ченборисова Л. Я., Бурдыгина Г. И., Скирда В. Д.,
Маклаков А. И., Козлов П. В.

Физико-механические свойства многокомпонентных систем, в том числе желатиновых композиций, в существенной мере зависят от молекулярной подвижности их компонентов и степени взаимодействия между ними [1–3]. Однако такие системы на молекулярном уровне исследованы недостаточно, а желатиновые композиции, полученные с использованием органических растворителей или других модифицирующих веществ, не исследованы вообще. В то же время физико-механические свойства желатиновых студней и пленок, полученных из водно-органических растворов, находятся в непосредственной зависимости от природы органического растворителя, степени его взаимодействия с макромолекулами желатины и влагосодержания всей системы [4].

Цель настоящей работы — исследование методом ЯМР молекулярной подвижности компонентов системы желатина — модификатор в присутствии и в отсутствие в системе воды. Кроме того, в работе предпринята попытка изучения процесса студнеобразования водно-органических растворов желатины методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля, позволяющим регистрировать трансляционную подвижность как молекул растворителя, так и макромолекул полимера.

В работе использовали фотографическую желатину. В качестве модифицирующих веществ были взяты органические растворители — этиленхлоргидрин (ЭХГ), формамид (ФА) и ДМСО. Исследовали пленки и студни, полученные из водных растворов желатины с добавлением указанных органических растворителей. Концентрацию с органического раствора в растворах (студнях) задавали относительно общего объема растворителя и изменяли от 0 до 70 об. %. Пленки и студни получали по методикам, описанным в работах [5, 6]. Перед испытаниями пленки выдерживали при различной относительной влажности воздуха φ до равновесного значения влагосодержания. Измерения ядерной релаксации и спектров поглощения проводили при комнатной температуре по методикам, описанным в работе [7]. Трансляционную подвижность (коэффициент самодиффузии) макромолекул желатины и молекул растворителя непосредственно в процессе студнеобразования измеряли на установке, описанной в работе [8], методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [9].

Результаты измерений показали, что для обезвоженных пленок ($\varphi = 0\%$) спектр ЯМР поглощения однокомпонентный в случае ЭХГ и ФА ($c \leq 50$ об. %) и двухкомпонентный в случае ДМСО при $c \geq 10$ об. %. С ростом концентрации ФА и ЭХГ (при 70 об. % ФА и 50 об. % ЭХГ) появляется второй узкий сигнал, интенсивность которого возрастает пропорционально количеству введенного растворителя. Это свидетельствует, по-видимому, о том, что при $c < 70$ об. % для системы с ФА и < 50 об. % для