

представленные в таблице. Эти константы, а также данные по составу выходных растворов и элюатов показывают, что на смоле ПСАСК возможно отделение ионов меди от ионов цинка и серебра. При соотношении Cu : Me = 9 : 1 смола оказывается практически полностью насыщенной лишь ионами меди. В кислой среде для исследуемых пар ионов не наблюдается ни полного, ни частичного разделения. Это подтверждают и рассчитанные коэффициенты избирательности: они близки к единице. Нет разделения и на смолах ПСАК и ПСАФ в щелочной среде. Вероятно, в этом случае процесс протекает в основном по ионообменному механизму.

Таким образом, среди исследованных полимеров комплексообразующая смола ПСАСК, по-видимому, может представить интерес для хроматографического разделения ионов металлов.

Выводы

1. Рассчитаны константы равновесия реакций обмена ионов меди и цинка, меди и серебра на комплексообразующем полимере — полистирол-салциловой кислоте. Химическое сродство ионов к сорбенту изменяется в ряду Cu > Zn > Ag.

2. Показано, что с помощью исследованной смолы возможно разделение ионов в указанных системах.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
4 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, Е. Б. Бобок, Высокомолек соед., 7, 1941, 1965.
2. В. Н. Толмачев, Б. М. Колесникова, До Минь Хонг, Ж. общ. химии, 38, 18, 1968.
3. В. И. Горшков, Ю. З. Королев, Вестник МГУ, серия химия, 1968, № 1, 16.
4. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского, изд-во «Мир», 1968, стр. 109.
5. D. D. Perrin, Nature, 182, 741, 1958.

УДК 541.64 : 539.107

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный

В работе [1] было показано, что величины равновесной гибкости макромолекул $\sigma = (\bar{h}_0^2/\bar{h}_{cb}^2)^{1/2}$ для полидиметилсилоxана (ПДМС) и полиметилфенилсилоxана (ПМФС) различаются незначительно. (Здесь \bar{h}_0^2 и \bar{h}_{cb}^2 — невозмущенные размеры макромолекул и размеры, рассчитанные в предположении свободного вращения вокруг связей соответственно.)

Тем не менее нам представлялось маловероятным, что замена одной метильной группы при атоме кремния на фенильную группу, т. е. замена цепи с симметричными привесками на цепь с асимметричными и сильно взаимодействующими боковыми группами не изменяет условий внутреннего вращения в макромолекуле.

Такое предположение кажется особенно маловероятным в связи с тем, что, как было установлено в работах Флори с сотр. [2], малые размеры макромолекул ПДМС по сравнению с размерами, рассчитанными в предположении свободного вращения, связаны не с отсутствием заторможенности внутреннего вращения, а с преимущественным содержанием конформации типа плоской *транс*-цепи по сравнению со свернутыми конформациями.

Действительно [2—4], в цепях с чередующимися валентными углами увеличение содержания *транс*-формы приводит к уменьшению расстояний между концами цепи. Так, в полисилоксанах отрезок плоской *транс*-цепи, содержащий около 11 мономерных звеньев, образует замкнутый цикл. Поэтому, если для цепей с постоянным валентным углом характеристическое отношение $c_n = (\bar{h}_0^2/nl)^2$ (\bar{h}_0 — расстояние между концами цепи, составленной из n звеньев длины l) растет неограниченно с увеличением доли *транс*-формы, то для полисилоксанов эта величина проходит через максимум, после чего уменьшается вследствие стремления \bar{h}_0 к величине порядка размеров одного мономерного звена. Следовательно, для таких цепей малые значения σ могут реализоваться не только при малых, но и при больших разностях энергий поворотных изомеров при условии энергетической выгодности *транс*-формы. Во втором случае малое значение $\bar{h}_0^2/\bar{h}_{\text{св}}^2$ должно сочетаться с положительным температурным коэффициентом невозмущенных размеров макромолекул (ТКНР), так как при увеличении температуры относительное содержание *транс*-формы должно уменьшаться.

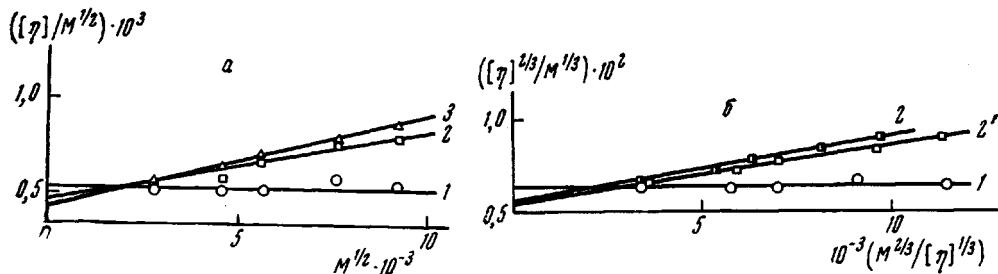


Рис. 1. Определение невозмущенных размеров макромолекул ПМФС в ИПЦГ при различных температурах методом Штокмайера-Фиксмана при 25 (1), 50 (2) и 75° (3) (а) и Курата — Штокмайера при 25 (1), 75 (1-е приближение) (2) и 75° (2-е приближение) (2') (б)

Для ПДМС тщательные исследования ТКНР макромолекул были проведены в работах [5—7]. Было показано, что величина ТКНР для ПДМС имеет положительное значение, равное

$$\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{dT} = + (0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}.$$

Это указывает на осуществление в случае ПДМС именно второй из упомянутых ситуаций — малые размеры макромолекул при значительной разности энергий поворотных изомеров и энергетической выгодности *транс*-формы по сравнению со свернутым изомером.

В связи с изложенным выше представляло интерес определение ТКНР макромолекул ПМФС.

Одним из методов определения ТКНР макромолекул является вискозиметрическое измерение невозмущенных размеров макромолекул при различных температурах. При этом следует исключать возможность специфического влияния растворителя на величину невозмущенных размеров. С этой целью иногда измеряют характеристическую вязкость $[\eta]$ в нескольких θ -растворителях, подобранных таким образом, чтобы они были близки по химической природе и в то же время обеспечивали достаточно широкий интервал температур измерения [8]. Другой путь — измерение $[\eta]$ при различных температурах в одном и том же растворителе. Невозмущенные размеры при этом определяют одним из методов экстраполяции данных, полученных в хороших растворителях.

Мы пользовались вторым из указанных способов.

Для оценки надежности метода и сравнения с литературными данными, полученными другими методами, был определен ТКНР макромолекул ПДМС. $[\eta]$ фракций ПДМС измеряли в бромбензоле при 80 (θ-точка [9]) и 120°.

Для ПМФС характеристические вязкости фракций измеряли в изопропилциклогексане (ИПЦГ) при 25 (θ-точка [1]), 50 и 75°.

Невозмущенные размеры макромолекул были определены с помощью уравнения Штокмайера — Фиксмана: $[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0,51\Phi BM^{1/2}$ [10], а также уравнения Курата — Штокмайера [11] (рис. 1, 2).

Из полученных таким образом значений K_0 при различных температурах (таблица) был определен ТКНР макромолекул для обоих полиме-

Температурные коэффициенты невозмущенных размеров макромолекул

Полимер	$K_0 \cdot 10^3$ (бромбензол)		$\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{dT} \cdot 10^3$	Полимер	$K_0 \cdot 10^3$ (ИПЦГ)			$\frac{d \ln \bar{h}_0^2}{dT} \cdot 10^3$
	80°	120°			25°	50°	75°	
ПДМС	0,84 0,84 *	0,88 0,88 *	$+(0,8 \pm 0,4)$	ПМФС	0,52 0,51 *	0,44 —	0,40 0,41 *	$-(3 \pm 1)$

* Получено методом Курата — Штокмайера.

ров с помощью соотношения [8]

$$\frac{d \ln h_0^2}{dT} = \frac{2}{3} \frac{d \ln K_0}{dT}$$

Из таблицы видно, что полученная величина ТКНР для ПДМС хорошо согласуется с приведенным выше литературным значением. ТКНР макромолекул для ПМФС заметно больше и имеет обратный знак.

Точность определения ТКНР (имеющего порядок величины 10^{-3}) путем экстраполяции данных по $[\eta]$ в хороших растворителях, естественно, невелика. Тем не менее знак ТКНР макромолекул, вычисленный указанным способом, не вызывает сомнений, и приведенные в таблице результаты позволяют сделать вывод о том, что, в отличие от ПДМС, ПМФС характеризуется отрицательным ТКНР макромолекул.

Отрицательный знак ТКНР для силоксановой цепи может быть согласован только с энергетической выгодностью свернутых конформаций по сравнению с транс-формой основной цепи.

Следовательно, несмотря на близость размеров макромолекул ПДМС и ПМФС, условия внутреннего вращения в цепях обоих полимеров принципиально различаются.

Выходы

1. На основании измерений характеристической вязкости фракций полиметилфенилсилоксана (ПМФС) и полидиметилсилоксана (ПДМС) при различных температурах определены температурные коэффициенты невозмущенных размеров (ТКНР) макромолекул.

2. Показано, что ТКНР макромолекул ПМФС, в отличие от ТКНР макромолекул ПДМС, имеет отрицательный знак. Таким образом, несмотря на близость размеров макромолекул ПДМС и ПМФС, условия внутреннего вращения в цепях обоих полимеров принципиально различаются.

Всесоюзный
научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
19 I 1971

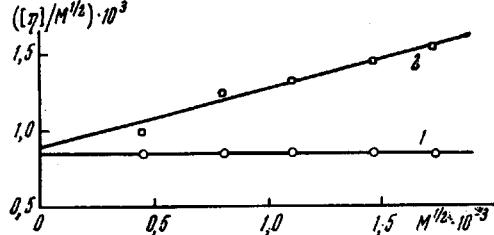


Рис. 2. Определение невозмущенных размеров макромолекул для ПДМС в бромбензоле методом Штокмайера — Фиксмана при 80 (1) и 120° (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Карташева, Е. Г. Эренбург, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., Б11, 693, 1969.
2. P. J. Flory, V. Crescenzi, J. E. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 86, 146, 1964.
3. P. J. Flory, Statistical mechanics of chain molecules, International Publishers, 1969.
4. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, изд-во «Наука», 1964.
5. V. Crescenzi, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 141, 1964.
6. J. E. Mark, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 86, 138, 1964.
7. A. Cifferi, Trans. Faraday Soc., 57, 846, 853, 1961.
8. A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi, J. Polymer Sci., C15, 285, 1966; A. Nakajima, A. Saijo, J. Polymer Sci., 6, A-2, 735, 1968.
9. G. V. Schulz, A. Haug, J. Phys., Chem., 34, 328, 1962.
10. W. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
11. M. Kurata, W. Stockmayer, Fortsch. Hochpol. Forsch., 3, 196, 1963.

УДК 541.64 : 547.582.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТЕРМОЛИЗОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

A. A. Берлин, В. М. Кобрянский, В. М. Мисин

Исследования полимеров с системой сопряжения (ПСС) позволили обнаружить влияние содержащихся в них парамагнитных центров на реакционную способность, каталитические и физико-химические свойства ПСС (эффект локальной активации) [1, 2]. Недавно было показано, что уменьшение концентрации свободных спинов ПСС при их использовании в качестве ингибиторов термоокисления дифенилметана, парафиновых углеводородов и полипропилена приводит к резкому падению из стабилизирующей активности. При этом период индукции термоокисления совпадает с индукционным периодом процесса гашения парамагнетизма ПСС [3, 4]. В связи с этим приобретает значительную актуальность вопрос о стабильности парамагнитных центров (ПМЦ) при различных энергетических воздействиях, радикальных и других реакциях ПСС, выяснение механизма процесса гибели ПМЦ и связанного с ним изменения структуры и свойств ПСС.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия ПСС в основном на примере термолизованного полифенилацетилена (ПФАТ) с перекисью бензоила (ПБ).

Работу проводили на спектрофотометре СФ-4 с наборными и сварными кюветами с термостатированием $\pm 1^\circ$ и на приборе ЭПР-2 с термостатированием $\pm 2^\circ$. Концентрацию ПФАТ меняли от 10^{-4} до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ПБ от 10^{-4} до 10^{-1} моль/л. ПФАТ получали по методике [5] и термолизовали 0,5 часа при 400° . Полученный продукт имел молекулярный вес $M_n = 410$, определенный методом обратной эбулиоскопии, и концентрацию ПМЦ $6 \cdot 10^{17}$ спин/г. ПБ очищали двукратным переосаждением из хлороформа в метанол и сушили в вакууме 10^{-3} мм при 20° . Все остальные используемые в работе вещества очищали по стандартным методикам.

Из рис. 1 видно, что в присутствии ПФАТ на кривой выделения CO_2 наблюдается индукционный период. Оказалось, что за время индукционного периода концентрация ПМЦ в ПФАТ уменьшается ниже пределов чувствительности прибора ЭПР-2. В дальнейшем после индукционного периода начинается выделение CO_2 , но с меньшей скоростью, чем в отсутствие ПФАТ. Можно предположить, что отсутствие выделения CO_2 объясняется большей скоростью взаимодействия образующихся при распаде ПБ радикалов с ПФАТ, чем распадом их на фенильный радикал и молекулу CO_2 .