

ЛИТЕРАТУРА

1. А. О. Тоноян, А. Д. Лейкин, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A15, 8, 1973.
2. А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 661, 1974.
3. А. О. Тоноян, Х. А. Арутюнян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., A16, 776, 1974.
4. М. Шварц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, стр. 151.
5. Я. Б. Зельдович, В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распространение пламени в газах, Моск. механ. ин-т, 1947, стр. 103.
6. G. V. Shulz, E. Huisemann, Z. phys. Chem., B36, 184, 1937.
7. Х. С. Багдасарьян, Успехи химии, 17, 316, 1948.
8. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6133, 1953.
9. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 116.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА ПО СВЕТОРАССЕЯНИЮ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Л. Ф. Шалаева, В. В. Арефьев

Показатель преломления линейного полимера заметно зависит от молекулярного веса в низкомолекулярной области 10^2 — 10^4 [1—3]. Ввиду этого инкремент показателя преломления раствора низкомолекулярного полимера также зависит от молекулярного веса [4—6]. Если различные линейные макромолекулы полимера имеют концевые группы, одинаковые по своей химической природе, то зависимость инкремента показателя преломления от молекулярного веса описывается уравнением вида [7, 8]

$$\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_i = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\infty} + \frac{B}{M_i} \quad (1)$$

где $(\partial n/\partial c)_i$, $(\partial n/\partial c)_{\infty}$ — инкремент показателя преломления раствора гомогенного полимера молекулярного веса M_i и полимера бесконечно большого молекулярного веса M_{∞} соответственно; B — константа, характерная для данного полимера и растворителя.

Для полидисперсного полимера M_i — среднечисленный молекулярный вес, т. е.

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)_{\infty} + \frac{B}{M_n} \quad (2)$$

Согласно уравнению Дебая молекулярный вес, определяемый методом светорассеяния, равен

$$M = (R/Kc)_{c=0}, \quad (3)$$

где R — приведенная интенсивность рассеяния на флюктуациях концентрации; K — константа, пропорциональная квадрату инкремента показателя преломления $(\partial n/\partial c)^2$; c — концентрация раствора.

Так как $c = \sum_i c_i$, $R = \sum_i R_i$, $R_i = (K_i M_i c_i)_{c=0}$ (индекс i относится к i -й гомогенной фракции полимера), то для полидисперсного полимера уравнение (3) принимает вид

$$M = \left[\frac{\sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 c_i M_i}{\left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \sum_i c_i} \right] \quad (4)$$

Подставляя уравнение (1) в выражение (4) и исключая B , с помощью соотношения (2) получим

$$M = \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_\infty^2}{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2} M_w + \left[1 - \frac{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_\infty^2}{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2} \right] M_n \quad (5)$$

Видно, что определяемый по светорассеянию молекулярный вес является средневесовым молекулярным весом только в том случае, когда $M_w = M_n$, т. е. образец монодисперсен, или когда $(\partial n/\partial c)_\infty/(\partial n/\partial c) = 1$, т. е. M_n достаточно велик ($> (2-5) \cdot 10^3$). Во всех других случаях определяемый по светорассеянию молекулярный вес будет больше или меньше истинного молекулярного веса M_w в зависимости от того, больше или меньше единицы отношение $(\partial n/\partial c)_\infty/(\partial n/\partial c)$.

Истинный M_w можно рассчитать по уравнению (5) на основе экспериментально полученных кажущегося молекулярного веса M , инкрементов $(\partial n/\partial c)_\infty$, $(\partial n/\partial c)$ и M_n (метод эбулиоскопии, криоскопии). Однако можно

Кажущиеся и истинные молекулярные веса

Образец	$\frac{\partial n_d}{\partial c}$	$\frac{\partial n_a}{\partial c}$	$\frac{\partial n_b}{\partial c}$	$M_d \cdot 10^{-3}$	$M_a \cdot 10^{-3}$	$M_b \cdot 10^{-3}$	$M_w^* \cdot 10^{-3}$	M_n^{**}	M_n
ПЭ	0,096	0,224	0,086	$4,47 \pm 0,4$	$8,07 \pm 0,8$	$14,15 \pm 1,4$	$11 \pm 0,79$	550 ± 800	600 ± 20
	0,084	0,215	0,089	$10,8 \pm 0,8$	$16,5 \pm 1,6$	$25,25 \pm 2,5$	$21 \pm 1,5$	800 ± 2190	760 ± 20
	0,079	0,209	0,092	$14,4 \pm 1,2$	$20,9 \pm 2,0$	$28,1 \pm 3$	$25 \pm 1,9$	—	920 ± 15
	0,074	0,205	0,093	$16,6 \pm 1,6$	$22,1 \pm 2,0$	$27,9 \pm 3$	$25 \pm 1,9$	—	1250 ± 50
ПГ	0,125	0,120		$10,35 \pm 1$	$7,15 \pm 0,7$	$9 \pm 0,65$	—	590 ± 30	
	0,122	0,128		$4,8 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,3$	$4 \pm 0,32$	410 ± 950	410 ± 15	
	0,125	0,122		$1,3 \pm 0,1$	$1,07 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,7$	600 ± 230	610 ± 20	

* Рассчитан по M_d , M_b .

** Рассчитан для ПЭ по M_d , M_b , для ПГ по M_a , M_b .

обойтись и без определений среднечисленного молекулярного веса. Действительно, если измерить рассеяние света в двух растворителях (a и b), то с помощью двух уравнений типа (5) можно в принципе рассчитать M_w и M_n по экспериментально полученным молекулярным весам M_a , M_b и инкрементам $(\partial n_a/\partial c)$, $(\partial n_a/\partial c)_\infty$, $(\partial n_b/\partial c)$, $(\partial n_b/\partial c)_\infty$.

Предлагаемый метод был опробован на линейном полиэтилене (ПЭ) и смесях полигликолов (ПГ). Образцы линейного ПЭ получали полимеризацией на $(C_2H_5)AlCl_3 + TiCl_4$ при низком давлении этилена. Образцы ПГ получали смешением стандартных образцов ПГ производства Hoechst. Для ПЭ измерения рассеяния света проводили при $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ в 1-хлорнафталине (M_a , $(\partial n_a/\partial c)$, $(\partial n_a/\partial c)_\infty = 0,19$), декане (M_b , $(\partial n_b/\partial c)$, $(\partial n_b/\partial c)_\infty = 0,098$) при 140° , σ -ксилоле (M_d , $(\partial n_d/\partial c)$, $(\partial n_d/\partial c)_\infty = 0,059$) при 80° . Для ПГ — в бромоформе (M_b , $(\partial n_b/\partial c)$, $(\partial n_b/\partial c)_\infty = 0,106$) и воде (M_a , $(\partial n_a/\partial c)$, $(\partial n_a/\partial c)_\infty = 0,135$) при 20° .

Из таблицы видно, что молекулярные веса M_a , M_b , M_d , полученные по светорассеянию в различных растворителях, отличаются в 1,2—3,5 раза, что значительно превосходит относительную погрешность определения молекулярных весов по светорассеянию (10% в нашем случае). Средневесовые молекулярные веса, рассчитанные по данным измерений в двух растворителях, также отличаются от кажущихся молекулярных весов M_a , M_b , M_d . При этом среднеквадратичная погрешность определения величин M_w находится в допустимых пределах. M_n , рассчитанные по данным измерений в двух растворителях, имеют неприемлемо большую погрешность.

определения. В таблице приведены M_n , полученные методом эбуллиоскопии (толуол). Средние расчетные значения M_n довольно хорошо согласуются с M_n экспериментальными. Тем не менее, метод двух растворителей нельзя рекомендовать для определения среднечисленного молекулярного веса.

Таким образом, практически по измерению рассеяния света в двух растворителях можно реализовать только надежные определения истинного M_w .

Поступила в редакцию
9 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Геци, Высокомолек. соед., 7, 642, 1965.
2. Л. Ф. Шалаева, Пласт. массы, 1968, № 2, 65.
3. J. P. Menin, R. Roux, J. Polymer Sci., 10, A-1, 855, 1972.
4. P. Rempp, J. Chim. Phys., 54, 421, 1957.
5. J. Zeigler, L. Freund, H. Benoit, Makromolek. Chem., 37, 217, 1960.
6. E. M. Barall, M. J. R. Cantow, J. F. Johnson, J. Appl. Polymer Sci., 12, 1373, 1968.
7. M. B. Huglin, J. Appl. Polymer Sci., 9, 4003, 1965.
8. O. Bodmann, Makromolek. Chem., 122, 210, 1969.

УДК 541.64:547.82.546.56

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСАДИИНДИОЛА-1,6 И ЕГО ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ МЕДИ

Л. А. Акопян, И. С. Цатурян, С. Г. Мацоян

Ранее было показано, что пиридиновые комплексы солей меди (Cu_2Cl_2 , $\text{Cu}(\text{OCOCH}_3)_2$) могут служить катализаторами полимеризации дизамещенных ацетиленовых соединений со стерически доступной тройной связью. В присутствии таких катализаторов были подвергнуты полимеризации бутиндиол-1,4 и его диацетат с образованием полисопряженных полимеров, обладающих полупроводниковыми и парамагнитными свойствами [1].

Настоящая работа посвящена полимеризации гексадииндиола-1,6, его дифенилового эфира и дibenзоата. Как показали исследования, пиридиновые комплексы однохлористой и уксуснокислой меди для указанных диацетиленовых соединений также оказались эффективными катализаторами полимеризации. Полимеризация лучше протекает в пиридине, который служит одновременно как лигандом, так и растворителем; при этом выход полимеров достигает 95 %. В условиях гомогенного катализа соли меди легко образуют π-комpleксы с ацетиленовыми соединениями, разрывают тройную связь, тем самым облегчая ее раскрытие. Этим, по-видимому, можно объяснить способность аминных комплексов солей меди катализировать полимеризацию ацетиленовых соединений.

Полученные полимеры представляют собой твердые порошкообразные вещества черного цвета, нерастворимые в органических растворителях и не размягчающиеся до 300° (таблица). Как и следовало ожидать, полученные полимеры парамагнитны: они дают узкий сигнал ЭПР с g -фактором, близким к значению для свободного электрона ($g \approx 2,0$). Ширина линии, не превышающая 7 э, не оставляет сомнений, что ЭПР поглощение обусловлено полисопряженной структурой полученных полимеров.

Судя по электропроводности, полимеры на основе гексадииндиола-1,6 и его дibenзоата являются также полупроводниками. Следует отметить, что измеренные значения электропроводности существенно не искажены, поскольку остатки катализаторов удаляли обработкой разбавленной соляной