

3. Bixon M. Annual Rev. Phys. Chem., 1976, v. 27, p. 65.
4. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 5, с. 1096.
5. Грибцов А. Г., Мазо М. А., Чалых А. Е. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. Диффузионные явления в полимерах. Рига, 1977, ч. 1, с. 47.
6. Gotlib Yu. Ya., Balabaev N. K., Darinskii A. A., Neelov I. M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 602.
7. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г. Высокомолек. соед., Б., 1981, т. 23, № 2, с. 121.
8. Балабаев Н. К., Грибцов А. Г., Шноль Э. Э. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. ч. III.—М., 1972, 38 с. (Препринт/Ин-т прикл. математики АН СССР: № 4).
9. Грибцов А. Г. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, № 1, с. 250.
10. Казанова Г., Леви А. В кн.: Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973, с. 206.
11. Шноль Э. Э. Высокомолек. соед. Б., 1980, т. 22, № 8, с. 573.
12. Шноль Э. Э. О подвижности концевых атомов длинных молекул.— М., 1974, 24 с. (Препринт/Ин-т прикл. математики, АН СССР: № 74).
13. de Gennes P.-G. Physics, 1967, v. 3, № 1, p. 37.
14. Rahman A. Phys. Rev. A, 1964, v. 136, № 2, p. 405.

Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
19.V.1981

УДК 541.64:543.422.23

ЯДЕРНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И СОСТОЯНИЕ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИСУЛЬФОНАМИДА И ЕГО СТУДНЯХ

Загайнов Б. М., Кочервинский В. В., Зеленев Ю. В.

Ранее [1] нами проводилось исследование структурообразования и молекулярной подвижности в студнеобразующих растворах полисульфонамида (ПСА) в ДМАА. Данная работа посвящена исследованию ядерной релаксации и состоянию молекул растворителя в растворах ПСА и его студнях с помощью импульсного метода ЯМР.

Для исследования использовали ПСА с $\bar{M}_v=7 \cdot 10^4$. Перед приготовлением образцов пленки ПСА подсушивали под вакуумом при 100° с целью удаления сорбированной воды. В качестве растворителя использовали ДМАА марки х.ч. Растворы готовили непосредственно в запаянных пирексовых ампулах. Диапазон исследованных концентраций ПСА составил до 15 вес.%.

Измерение времен релаксаций T_1 и T_2 осуществляли на модифицированной установке, описанной в работе [2], на резонансной частоте протонов 40 МГц. Произведенные изменения в задающем кварцевом генераторе, передатчике и программе позволили получать серию импульсов в модификации Мейбума – Гилла [3], что позволило расширить пределы измерения времени спин-спиновой релаксации T_2 до десятков секунд и повысить точность его измерения. Определение коэффициента трансляционной самодиффузии D_t проводилось на установке [4] методом постоянного градиента магнитного поля с погрешностью измерения 5%.

В исследованных объектах вклад в сигнал ЯМР дают протоны ПСА и ДМАА. Однако учитывая не очень высокие концентрации растворов ПСА, а также небольшое содержание протонов в самом ПСА, вклад протонов ПСА в сигнал ЯМР составлял даже для растворов наибольшей (15%-ной) концентрации всего 7,8%. Эта величина лежит в пределах погрешностей измерения, поэтому получаемые результаты были отнесены к молекулам растворителя, как это делается, например, в работах [5, 6].

Макроскопическая вязкость растворов полимеров может возрастать на несколько порядков по сравнению с чистыми растворителями [7]. Однако, как было показано в работе [5], по поглощению ультразвука и измерениям T_1 в различных растворах полимеров, наблюдается малое изменение подвижности молекул растворителя при увеличении концентрации полимера в растворе. Из рис. 1 видно, что концентрационные зависимости величин T_1 и T_2 уменьшились всего в несколько раз; это указывает на со-

хранение высокой подвижности молекул ДМАА в растворах, несмотря на резкое возрастание макроскопической вязкости последних.

Как известно, молекулярная подвижность обусловливается трансляционной и вращательной формами движения. Наблюдаемое уменьшение коэффициента самодиффузии D_t при увеличении концентрации ПСА указывает на ограничение трансляционной формы движения молекул ДМАА. Таким образом, наблюдаемое на опыте уменьшение величин T_1 и T_2 при увеличении концентрации ПСА в растворе может быть объяснено умень-

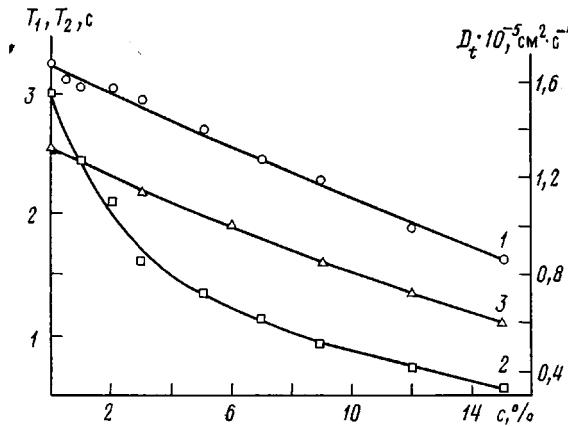


Рис. 1. Концентрационные зависимости значений T_1 (1), T_2 (2) и D_t (3) для исходных растворов ПСА в ДМАА при комнатной температуре

шением подвижности молекул ДМАА вследствие взаимодействия их с макромолекулами растворенного ПСА.

Растворы ПСА в ДМАА являются нестабильными и по истечении некоторого времени самопроизвольно застуживаются [8]. Измеренные при комнатной температуре значения T_2 представлены на рис. 2, а. После потери текучести раствора, которая определялась визуально (на рисунке соответствующие моменты времени помечены стрелками), в системе появляются два времени спин-спиновой релаксации¹ (T_{2a} — длинное время и T_{2b} — короткое).

Причина возникновения двух значений T_2 после потери текучести раствора следующая. Застуживание растворов ПСА в ДМАА происходит вследствие образования трехмерной сетки за счет локальной кристаллизации полимера [8, 9]. В работах [9, 10] было показано, что возникающие при застуживании ПСА кристаллические образования связывают часть молекул ДМАА. Образующиеся таким образом комплексы полимер — растворитель были названы кристаллосольватами. Проведенные нами ранее [1] рентгеноструктурные исследования студня, сформированного из 15%-ного раствора ПСА в ДМАА, показали на существование в нем кристаллических образований. Таким образом, возникновение кристаллосольватов после потери текучести раствора в нашем случае и является причиной появления двух времен релаксации T_{2a} и T_{2b} . Подвижность молекул ДМАА, входящих в кристаллосольваты, будет меньше, чем подвижность несвязанного ДМАА. Следовательно, молекулы ДМАА в кристаллосольватах обуславливают существование T_{2b} (рис. 2, а, кривые 3'' и 4''), а молекулы несвязанного ДМАА ответственны за длинное время T_{2a} (рис. 2, а, кривые 3' и 4').

¹ Аналогичные результаты, приведенные в нашей работе [1] для 15%-ной концентрации ПСА, содержат только одно (усредненное) время T_2 вследствие ограниченных возможностей использованной ранее аппаратуры ЯМР.

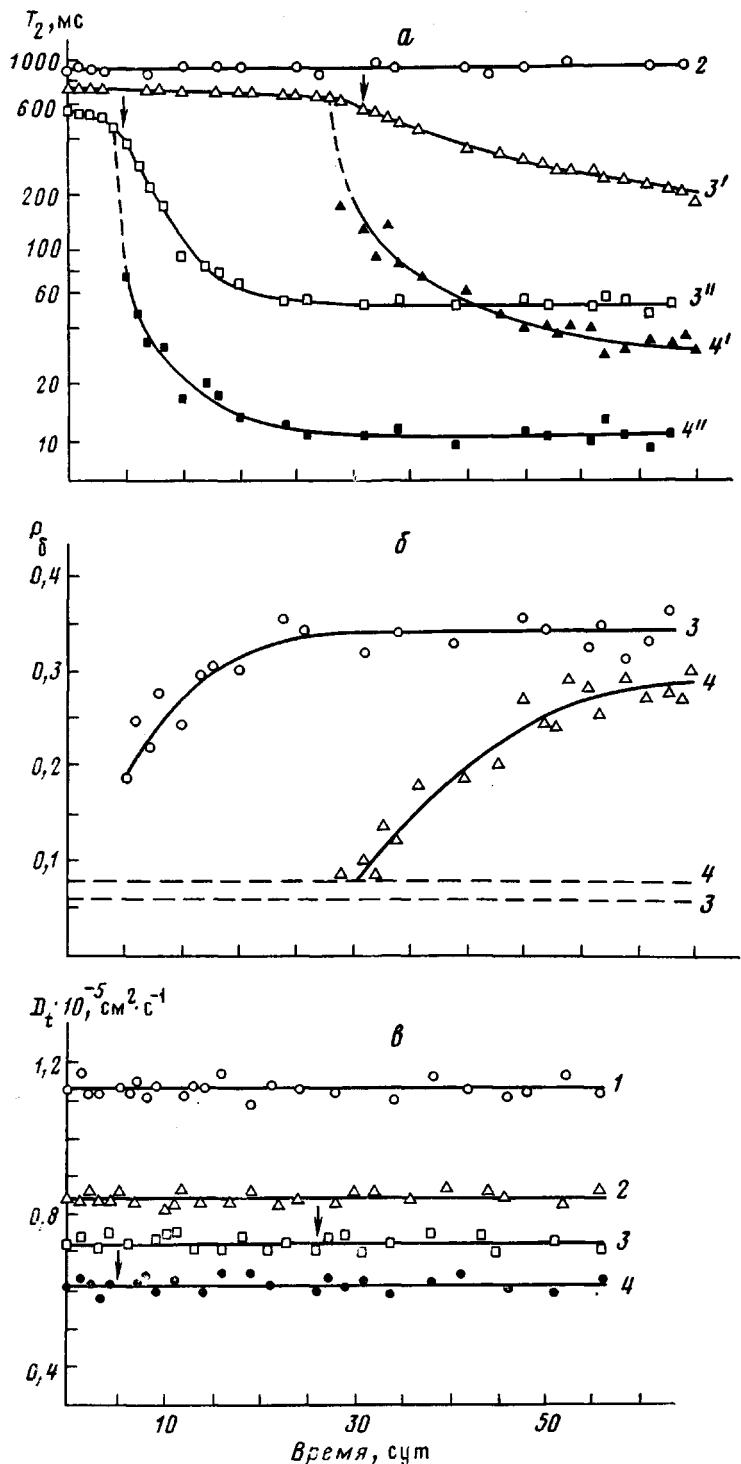


Рис. 2. Временные зависимости T_2 (а), населенности фазы P_6 (б) и коэффициента трансляционной самодиффузии D_t (в) для растворов ПСА концентраций 3 (1), 9 (2), 12 (3, 3', 3'') и 15% (4, 4', 4''). Значения T_{2a} отмечены одним и T_{2b} — двумя штрихами. Пунктиром показаны расчетные значения P_6 . Стрелками отмечены моменты потери текучести растворов

Неэкспоненциальный спад поперечной намагниченности позволил определить графическим способом амплитуды сигналов ЯМР A_{oa} и A_{ob} , величины которых пропорциональны доле протонов (или населенности фаз P_a и P_b), определяющих соответственно длинное время T_2a и короткое T_{2b} . С учетом этого населенности фаз можно вычислить как в работе [11]

$$P_a = \frac{A_{\text{oa}}}{A_{\text{oa}} + A_{\text{ob}}} \quad P_b = 1 - P_a$$

Найденная таким образом временная зависимость населенности фазы P_b (или доли протонов, относящейся к связанному ДМАА в кристаллосольватах) представлена на рис. 2, б. Как видно, экспериментально определенные зависимости населенности P_b (кривые 3 и 4) существенно превышают расчетные доли протонов, принадлежащих макромолекулам ПСА в растворах (соответствующие штриховые линии). Это может быть объяснено только возникновением комплексов полимер – растворитель, т. е. образованием кристаллосольватов. Населенность P_b возникает в момент потери текучести раствора и затем начинает с течением времени повышаться, отражая кинетику образования кристаллосольватов. Причиной возрастания величины P_b является увеличение доли связанного ДМАА вследствие возрастания доли кристаллического состояния в системе.

С помощью значения P_b , взятого из сформированного студня, и расчетной доли протонов ПСА, можно приблизенно² оценить соотношение ПСА и ДМАА в кристаллосольватах. Было найдено, что мономерное звено ПСА связывает молекулы ДМАА, т. е. 1 осново-моль ПСА связывает ~3 моля ДМАА. Эти данные находятся в некотором несоответствии с результатами работы [9], где весовым методом было определено мольное отношение ПСА : ДМАА = 1 : 1. По-видимому, причина такого расхождения заключается в различных методиках оценки этого соотношения.

Из рис. 2, а видно, что величина T_2 начинает интенсивно падать после потери текучести раствора, уменьшаясь при этом почти на десятичный порядок. Представляется логичным связать интенсивное падение T_2 с кинетикой структурообразования в студнях ПСА (т. е. с возникновением полимерной сетки, образованием кристаллосольватов и описанных в работе [1] сферолитов). Действительно, вследствие интенсивного поступательно-вращательного движения в низкомолекулярных жидкостях происходит усреднение диполь-дипольных взаимодействий до нуля. Однако при возникновении в системе упорядоченной надмолекулярной структуры, как это было показано в работе [12], такого усреднения не происходит вследствие межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия со стороны макромолекул ПСА. Таким образом, структурообразование в студнях ПСА является источником быстрой релаксации молекул ДМАА, т. е. приводит к интенсивному уменьшению T_2 .

Измеренный в процессе застудневания коэффициент трансляционной самодиффузии D_t не изменяется (рис. 2, в). Этот факт дает основания полагать, что возникающая при застудневании полимерная сетка не оказывает влияния на поступательную форму движения молекул ДМАА. К аналогичному выводу пришли авторы работы [13].

В заключение следует отметить, что в отличие от T_2 как в исходном растворе, так и в сформированном студне наблюдается лишь одно значение времени T_1 . Интерпретация же физического смысла времени T_1 в подобных системах затруднительна, так как спин-решеточная релаксация часто искажена протонным обменом и спиновой диффузией [14].

² При оценке не учитывались протоны ПСА, вносящие вклад в значение P_b , а также предполагалось, что основная часть ПСА находится в кристаллическом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочервинский В. В., Загайнов Б. М., Соколов В. Г., Зеленев Ю. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 794.
2. Загайнов Б. М., Кочервинский В. В. В кн.: Тезисы докладов республиканской конференции «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве». Нальчик: Кабардино-Балкарский гос. ун-т, 1976, вып. 3, с. 122.
3. Феррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье - спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973, с. 51.
4. Загайнов В. М., Емельянов М. И. В кн.: Некоторые вопросы физики жидкости. Казань: Казанский гос. ун-т, 1979, сб. 7, с. 93.
5. Антокольский Г. Л., Михайлов И. Г., Шутилов В. А. Высокомолек. соед. Б., 1969, т. 11, № 3, с. 229.
6. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. П., Павлов А. Д., Фоканов В. П. В кн.: Ядерный магнитный резонанс. Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1971, вып. 4, с. 90.
7. DeWitt T. W., Markovitz H., Padden F. J., Lapas L. J. J. Colloid Sci., 1955, v. 10, № 1, p. 174.
8. Диброва А. К., Прозорова Г. Е., Щетинин А. М., Папков С. П. Хим. волокна, 1973, № 2, с. 9.
9. Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П. Хим. волокна, 1976, № 5, с. 38.
10. Папков С. П., Диброва А. К. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 1962.
11. Дериновский В. С., Маклаков А. И., Зоммер М. М., Косточки А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1306.
12. Пименов Г. Г., Маклаков А. И., Орешников В. М., Михеleva Н. В., Марченко Г. Н., Кузнецов Ю. А., Капитонова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1516.
13. Азанчев Н. М., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1574.
14. Douglass D. C., McBrierty V. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, № 9, p. 4085.

Московский текстильный институт
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию
21.V.1981

УДК 541(64+49):547.313.3

КОМПЛЕКСЫ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ С ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В РЕАКЦИИ ДИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

Комарова О. И., Плужнов С. К., Давыдова С. Л.,
Сметаник В. И., Кабанов В. А.

В последние годы катализ комплексными соединениями переходных металлов, закрепленных на полимерных лигандах, привлекает все большее внимание исследователей.

Известно [1, 2], что комплексы солей никеля с поли-4-винилпиридином (**П-4-ВП**) и поли-2-винилпиридином (**П-2-ВП**) в сочетании с алюминийорганическими соединениями являются достаточно активными катализаторами димеризации олефинов. Эти комплексы выполняют функцию активных центров в никелевых гель-иммобилизованных катализитических системах [3]. В работах [4, 5] описано получение и состав комплексов П-4-ВП и П-2-ВП с солями переходных металлов, в том числе и с солями никеля. Однако в литературе отсутствуют сведения о получении комплексов солей никеля с поли-2-метил-5-винилпиридином (**ПМВП**) и об их катализитических свойствах. В то же время использование в вышеуказанных целях наиболее доступного из поливинилпиридинов безусловно представляет большой практический и научный интерес.

Настоящая работа посвящена получению никелевых комплексов на основе ПМВП, определению их состава, изучению некоторых свойств и оценке их катализитической активности в реакции димеризации пропилена.