第1卷 第3期 应 用 化 学 Vol.1 No.3
1984年6月 Chinese Journal of Applied Chemistry Jun. 1984

研究生论文摘要

几种聚合物分子间激基缔合作用的研究

曹 锑
（中国科学院化学研究所）

作者合成并纯化了聚〔对苯二甲酸（聚四亚甲基醚二醇）酯〕（PPTMGTP）、聚〔2,6-萘二甲酸（聚四亚甲基醚二醇）酯〕（PPTMGNDC）和聚〔2,6-萘二甲酸（环氧丙烷—四氢呋喃共聚醚二醇）酯〕（PCPEGNDC）等三个新聚合物，测定了它们的凝胶渗透色谱和数均分子量，对它们在良溶剂和不良溶剂溶液中的荧光进行了研究，严格地用实验证明了PPTMGNDC溶液中链内非相邻激基缔合作用的存在，进一步以链内非相邻激基缔合作用为探针研究了高分子在溶液中的形态随溶剂和浓度的变化，用激基缔合物荧光相对强度的浓度依赖性测出高分子线团开始感觉到邻近有其它线团存在而收缩的浓度 C_s，（PPTMGNDC 氯仿溶液的 $C_s=2.61\times10^{-3}$g/ml，PPTMGNDC 乙酸乙酯溶液的 $C_s=4.0\times10^{-2}$g/ml）。首次提出用C_s划分高分子溶液稀浓区和亚浓区的界限的新观点；以链内非相邻和链间激基缔合作用为探针确定了高分子溶液链段空间密度趋于均一的浓度 C^+（PPTMGNDC氯仿溶液$C^+=7.02\times10^{-2}$g/ml），认为C^+是高分子溶液由亚浓区到浓区的转变浓度。

作者对分子量由4800到609万的七个线性单分散和两个星形支化单分散聚苯乙烯试样的1,2-二氯乙烷溶液在相当广的浓度范围（10^{-4}～10^{0}mol/l）内激基缔合物与单生色团荧光相对强度的浓度依赖性进行了测定，找到溶液的C_s对分子量的依赖性（$C_s=0.217M_w^{-0.10}$）和 C^+ 几乎与分子量无关的规律。测定了诸试样在二氯乙烷溶液中的特性粘数，对线形聚苯乙烯得到特性粘数对分子量的依赖关系：$[\eta]_{DCE}^{25℃}=1.54\times10^{-2}M^{0.685}$ ml/g。

对PPTMGNDC本体荧光发射谱和激发谱随聚集态结构而变更的现象进行了初步探讨，首次观察到部分结晶聚合物中芳环层迭缔合物直接激发到激基缔合态的现象，找到基态芳环层迭缔合物存在的证据。

导师：钱人元

δ-$TiCl_3$-$AlEt_2Cl$-电子给予体催化体系对丙烯定向聚合影响的研究

吴 永 洋
（中国科学院化学研究所）

等规聚丙烯是一种性能优良的合成材料。工业上多采用$TiCl_3$-$AlEt_2Cl$（或$AlEt_3$）催化体系。在$TiCl_3$-$AlEt_2Cl$（或$AlEt_3$）催化体系中加入电子给予体，对催化活性，聚合物等规度、分子量及其分布，以及颗粒大小，都有一定的影响。