

участков молекул адгезива в субстрат. При этом в результате близкой совместимости полимеров появляется возможность проникновения молекулярных участков на большую глубину, что приводит к значительному увеличению площади молекулярного контакта, а следовательно, к увеличению адгезионной прочности связи между полимерами.

В случае, если полимеры субстрата и адгезива несовместимы, то как при способности растворителя вызывать набухание полимера субстрата, так и при его инертности в отношении полимера субстрата, растворитель служит лишь для создания тесного контакта между поверхностями полимеров.

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
13 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. V. Erickson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 2311, 1967.
2. С. М. Ягнятинская, Л. Я. Каплунова, Н. П. Гаретовская, С. С. Вуюцкий, Каучук и резина, 1968, № 11, 25.
3. А. Г. Шварц, Г. М. Ронкин, Производство шин, резинотехнических и асбестотехнических изделий, ЦНИИТЭНефтехим, 1968.
4. Ю. С. Малошук, Е. А. Войновская, Р. А. Сорокина, Н. В. Андреева, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., **B12**, 686, 1970.
5. Ю. С. Малошук, В. Я. Киселев, С. С. Вуюцкий, Пласт. массы, 1967, № 12, 68.

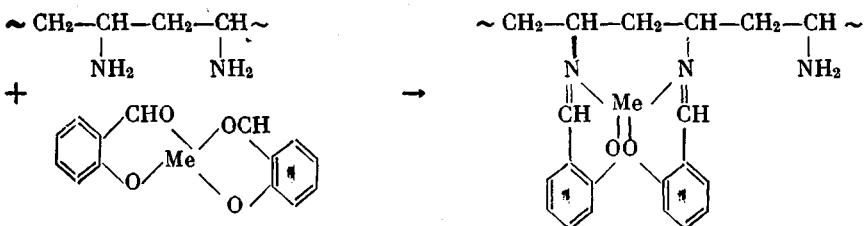
УДК 541 (64 + 128)

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ХЕЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

P. H. Kovalevskaya, M. V. Godlevskaya

В [1] описан синтез полимерных хелатов с металлами переменной валентности и получение полисалицилиденвиниламина (ПСВА). Авторы получали ПСВА, практически полностью замещая аминогруппы поливиниламина (ПВА), и затем вводили равномольное количество ионов металлов переменной валентности (Be, Cu, Co, Ni, Zn). Полимеры представляли собой нерастворимые порошки. Следовательно, авторы [1] сначала получали полимерный лиганд, а затем вводили ионы металла.

Поскольку нашей целью было не введение максимального количества хелатных групп, а получение водорастворимых хелатных полимеров, было использовано несколько новых методик. По первому способу к ПВА присоединяли путем реакций в цепях готовые хелаты металлов, салицилалии металлов переменной валентности (Co, Ni, Mn) [2].



Me=Co; Ni; Mn

Реакцию проводили в водном 1%-ном растворе полимера, т. е. гетерогенно (салицилалии металлов не растворяются в воде) при нагревании. Выход водорастворимых хелатных полимеров составлял 80—90%; содержание металла — 1,5—3,5%.

В спектрах наблюдается сильная полоса поглощения на границе видимой и УФ-областей при 380 нм, в ИК-спектрах наблюдается поглощение при 1607 см⁻¹ (колебания в бензольных кольцах) и 1532 см⁻¹ (колебания C=N-связи в хелате). Растворимость образцов в воде составляет 5—6%; кроме того они растворяются вmonoэтаноламине, этилендиамине. При хранении растворимость полимеров ухудшается, что отмечалось и для ПВА.

Для получения более растворимых и устойчивых образцов были использованы сополимеры виниламина (ВА) с винилпирролидоном (ВП) [3]. Соотношение ВП : ВА изменяли в пределах от 6 : 4 до 85 : 15. Реакция идет достаточно легко со всеми образцами сополимеров.

Соотношения исходных реагентов и содержание Me в хелатных полимерах

Опыт №	ВП : ВА в сополимере, мол. %	[η] сополимера	Концентрация сополимера в растворе, %	Соотношение сополимер : хелат, г	[η] хелатного полимера	Содержание металла *, %	Растворимость в воде хелатного полимера, %
1	85 : 15	0,1	2,5	2,5 : 0,6	0,1	3,4	10
2	85 : 15	0,3	2,5	1,3 : 0,3	—	1,8	8
3	80 : 20	0,3	2,5	2,7 : 0,9	—	2,4	7
4	70 : 30	0,7	1,5	3,0 : 0,8	—	3,4	4
5	60 : 40	0,3	2,0	3,0 : 0,9	—	2,2	6
6	80 : 20	0,16	3,3	3,0 : 0,9	0,15	1,8	8
7	80 : 20	0,16	3,7	4,0 : 0,3	0,14	1,9	8
8	80 : 20	0,16	4,2	3,0 : 0,8	0,12	2,2	8
9	80 : 20	0,17	2,0	2,3 : 0,8	0,24	2,0	8

* Опыты 1—7 — Co, опыт 8 — Ni, опыт 9 — Mn.

Условия проведения реакции и некоторые характеристики хелатных сополимеров приведены в таблице. Содержание аминогрупп в исходном полимере проверяли потенциометрическим титрованием в водно-спиртовой среде [3].

Как следует из таблицы, содержание металла колеблется в основном в пределах 2—3%, что соответствует присоединению хелатных циклов: к 10—15 мол. % аминогрупп.

Растворимость хелатных сополимеров в этаноле, изобутаноле, хлористом метилене, хлороформе, monoэтаноламине, этилендиамине составляет 3,0—4,5%.

Спектры растворов хелатных сополимеров содержат полосы поглощения в УФ-области при 255, 310, 385 нм. ИК-спектры содержат полосы поглощения при 1672 (карбонил пирролидона), 1625, 1600, 1580 (фенил) и 1532 см⁻¹ (сопряженная связь C=N хелата).

Для нескольких образцов хелатных полимеров с кобальтом была определена магнитная восприимчивость методом Фарадея *. Эффективный магнитный момент, пересчитанный на содержание хелатных звеньев, равен 4—5 магнетонам Бора.

Экспериментальная часть

Винилфталимид синтезировали по методике [4]. После перегонки в вакууме и рекристаллизации из этанола он имел т. пл. 85—86°; бромное число: найдено — 91,85%; вычислено — 92,37%; ВП — т. кип. 65—67/1—2 мм; n_D^{20} 1,1556; бромное число: найдено — 143,6%; вычислено — 144,1%.

ПВА синтезировали по методу [5] и анализировали в виде гидрохлорида. Содержание азота: найдено — 16,18%, вычислено — 17,6%; $[\eta]$ = 1,53.

Сополимеры ВА с ВП синтезировали по методике [3]. Вязкость определяли в вискозиметре Оствальда при 25° — гидрохлорида ПВА в 0,1 н. растворе NaCl, сополи-

* Авторы выражают глубокую благодарность Б. Я. Брачу за определение магнитной восприимчивости этим методом.

меров ВП — ВА в 0,1 н. растворе NaCl, хелатных сополимеров в воде или 0,1 н. растворе NaCl. $[\eta]$ гидрохлорида ПВА = 1,53.

Салицилаты Co, Ni, Mn получали по методу Пфайфера [6].

Перед реакцией растворы ПВА и ВП — ВА пропускали через колонку с анионитом ЭДЭ-10П. Реакцию присоединения хелатов кобальта, никеля, марганца с салициловым альдегидом к ПВА и сополимерам проводили по методу, описанному в [2]. Высущенные лиофильно образцы хелатных сополимеров анализировали на содержание кобальта или марганца [7], исследовали их растворимость и вязкость.

Ленинградский научно-исследовательский
институт гематологии и переливания крови

Поступила в редакцию
18 II 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, Высокомолек. соед., 6, 1829, 1964.
2. Р. Н. Ковалевская, М. В. Годлевская, Л. К. Булавина, Авт. свид. 285236, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 33.
3. Р. И. Груз, Т. Ю. Верхоглядова, Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., A13, 647, 1971.
4. А. Ф. Николаев, С. Н. Ушаков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1235.
5. D. D. Reupolds, W. O. Keyton, J. Amer. Chem. Soc., 69, 911, 1947.
6. K. Peiffer, Liebigs Ann. Chem., 503, 84, 1933.
7. Методы определения кобальта и марганца, Госгеолиздат, 1946, стр. 25.

УДК 541.64:539.2:547.391.4

О КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ СОПОЛИМЕРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

И. А. Барановская, В. Е. Эскин

Введение в полимеры ионогенных групп оказывает существенное влияние на механические свойства полимерных материалов [1, 2]. При этом для получения оптимальных свойств существенным оказывается как доля ионогенных групп, так и характер их влияния на конформацию полимерных молекул [2].

Нами изучены молекулярные параметры сополимеров 2-этилгексилметакрилата (ЭГМА) и акриловой кислоты (АК)*, при введении которых в мономер стирола с последующей его полимеризацией можно ожидать получения композиционных систем (типа иономеров) с улучшенными механическими свойствами [3]. Цель данной работы — получение сведений о характере влияния доли полярных групп в сополимере на конформацию его молекул в растворе.

Сочетание методов светорассеяния и вискозиметрии позволяет судить о молекулярности раствора и конформации полимерных клубков. Светорассеяние измеряли на нефелометре «Sofica» по обычной методике [4]. Характеристическую вязкость измеряли в вискозиметре типа Оствальда (время течения растворителя \sim 100 сек). Были изучены свойства сополимеров ЭГМА и АК с содержанием АК 3,1; 5,13; 14 мол. % в наборе растворителей, общих и избирательных по отношению к компонентам сополимера и имеющих различную полярность (величину дипольного момента молекулы μ).

В изученном наборе растворителей особый интерес представляет стирол, так как изучение конформации макромолекул сополимера в нем, в зависимости от содержания АК, является конечной целью работы. Для

* Сополимеры синтезированы И. С. Лишанским и А. Г. Заком в ИВС АН СССР.