

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  $\mu$ ).

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.

подтверждения молекулярности растворов в стироле, молекулярные веса (степени полимеризации  $P$ ) образцов, измеренные методом светорассеяния, мы сопоставили со значениями молекулярных весов, измеренных в метилэтилкетоне (МЭК) — термодинамически хорошем растворителе для всех композиций, где маловероятны явления ассоциации. Молекулярные веса в МЭК и стироле для каждого образца практически совпадают (табл. 1), что является свидетельством молекулярности растворов сополимеров ЭГМА — АК в стироле.

Таблица 1

Нефелометрические и вискозиметрические характеристики сополимеров ЭГМА — АК в МЭК и стироле

Образец, №	АК, мол. %	$P_w \cdot 10^{-4}$		[η]		$A_2 \cdot 10^4$		$[\eta]/P^{1/2} \cdot 10^2$	
		МЭК	стирол	МЭК	стирол	МЭК	стирол	МЭК	стирол
1	3,1	0,97	0,87	0,71	1,02	0,85	1,4	0,72	1,1
2	5,13	0,40	0,41	0,50	0,54	0,80	1,6	0,78	0,84
3	14,0	0,29	0,29	0,47	0,18	1,3	0,35	0,87	0,32

Таблица 2

[η] сополимеров ЭГМА — АК разного состава в различных растворителях

Растворитель	$\mu$	[η] для образцов			Примечания
		1	2	3	
Диоксан	0,45	0,58 (32°)	—	0,40 (32°)	θ-растворитель для АК при 30°, растворитель для эфира
Изопропанол	1,68	0,55 (60°)	—	0,25 (40°)	θ-растворитель для эфира при 35°, растворитель для АК
МЭК	2,75	0,71 (21°)	0,50 (21°)	0,47 (21°)	Очень хороший растворитель для эфира
Толуол	0,39	1,14 (21°)	—	0,23 (21°)	—
Стирол	0,12	1,02 (21°)	0,54 (21°)	0,48 (21°)	—

Для суждения о конформации молекул сополимеров ЭГМА — АК в растворах измерены и сопоставлены характеристические вязкости образцов в пяти растворителях (табл. 2). Оказалось, что для образцов 1 и 2 с малым содержанием АК  $[\eta]$  в стироле близка к  $[\eta]$  в термодинамически хороших растворителях (МЭК, толуол) и заметно больше, чем  $[\eta]$  в растворителях, являющихся θ-растворителями для одного из компонентов (диоксан, изопропанол). Для образца 3 с содержанием АК 14 мол. %  $[\eta]$  в стироле заметно меньше, чем  $[\eta]$  в плохих растворителях (диоксан, изопропанол). При переходе от МЭК к стиролу  $[\eta]$  для этого образца уменьшается в 2,6 раза (что соответствует изменению размеров макромолекул на 40 %). Поскольку образцы с разным содержанием АК имели разную  $P$ , для сопоставления удобно ввести величину  $[\eta]/P^{1/2}$ .

Из таблицы 1 видно, что в МЭК эта величина меняется мало, несмотря на существенные различия в составе образцов. В стироле — наоборот проявляется сильное влияние состава, т. е. содержания звеньев АК. Малое значение величины  $[\eta]/P^{1/2}$  для образца 3 в стироле по сравнению с ее значением в термодинамически хорошем растворителе МЭК свидетельствует о сильной свернутости молекулярных клубков в стироле при большом (14 мол. %) содержании звеньев АК. Следует отметить, что вторые

вириальные коэффициенты растворов  $A_2$ , полученные из наклонов графиков концентрационной зависимости интенсивности светорассеяния, изменяются в том же направлении, что и величина  $[\eta]/P^{\frac{1}{2}}$ . Можно полагать, что причиной свернутости клубков для образца 3 в стироле являются внутримолекулярные водородные связи. Подтверждением этого предположения является поведение растворов при введении в них малых добавок диметилформамида (ДМФА), конкурирующего за водородные связи. Если добавка ДМФА от 2 до 25% в растворы сополимера в МЭК не меняли ни асимметрию светорассеяния, ни относительную вязкость растворов, то для растворов в стироле введение 2% ДМФА приводило к заметному возрастанию их относительной вязкости (для образца 3 в 1,6 раза), что связано, по-видимому, с разворачиванием клубка, поскольку контроль за интенсивностью светорассеяния исключал предположение о явлениях ассоциации.

Таким образом, растворы сополимеров ЭГМА — АК в стироле являются истинными (молекулярными) вплоть до содержания АК 14 мол.%. При содержании АК до 5 мол.% характеристическая вязкость растворов сополимеров мало зависит от термодинамического качества и полярности растворителя. Сопоставление величины  $[\eta]/P^{\frac{1}{2}}$  в МЭК и стироле для всех исследованных образцов сополимеров приводит к выводу о малом влиянии содержания АК на размеры молекулярных клубков в МЭК ( $\mu=2,75$ ) и очень сильном в стироле ( $\mu=0,12$ ). При содержании АК 14 мол.% молекулы сополимера ЭГМА — АК в стироле имеют сильно свернутую конформацию.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
23 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. Satas, R. Michalik, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2371, 1968.
2. B. Vollmert, H. Schoenle, Polymer Preprints, **11**, 508, 1970.
3. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A15**, 995, 1973.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах., «Наука», 1964.

УДК 541.64:547 (315.2+25)

#### НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2$ И $(\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl})_2$ В ПРИСУТСТВИИ БОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ $\text{TiCl}_4$

*Н. И. Пакуро, Е. В. Заболотская*

Ранее [1, 2] было показано, что скорость полимеризации бутадиена под действием каталитической системы  $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2 - \text{TiCl}_4$  растет с увеличением концентрации  $\text{TiCl}_4$  до соотношения  $[\text{TiCl}_4]$ :  $[(\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiCl})_2]=1$  в случае смешения компонентов катализатора в присутствии мономера (способ 1) и до соотношения, равного 1,5, в случае предварительного выдерживания компонентов катализатора без бутадиена (способ 2). При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{TiCl}_4$  до соотношения, равного трем, в обоих случаях скорость полимеризации оставалась постоянной. В работе исследовано влияние на этот процесс больших избытков  $\text{TiCl}_4$ .