

ганизме около 4 месяцев. Объекты были подвержены травлению активным кислородом в течение 20–25 мин. Затем с поверхности пленок сни-мали углеродно-платиновую реплику, нанесенную путем распыления в вакууме по общепринятым методикам. Реплики исследовали под электронным микроскопом типа УЭМВ-100 В.

В результате у пленок ЛТМ обнаружили два вида структур: основной вид — мелкоглобулярный (размер глобул менее 50 Å); второй вид структур — агрегаты глобул различной формы и размеров, которые колеблются в пределах от 600 до 1500 Å.

По-видимому, мелкоглобулярные структуры отвечают более равномерной сетке молекулярных связей в полимере, а крупные (агрегаты глобул) — дефектной сетке.

После пребывания пленки ЛТМ в организме животного (подкожная имплантация) отмечается более выраженная дефектность сетки, заключающаяся в том, что размер глобул основной структуры возрастает до 60–100 Å. В размерах агрегатов глобул видимых изменений нет, характер агрегации остается тем же. Можно лишь отметить некоторое увеличение размеров дефектных полей.

Изменения в надмолекулярной структуре полимера сопровождаются уменьшением плотности его сшивки и повышением коэффициента диффузии (рисунок и таблица).

### Выходы

1. На основании данных определения эффективной плотности сшивки исходных образцов полиуретана и побывавших в живом организме следует, что полимер, полученный на основе простого полиэфира, проявляет большую тенденцию к рассасыванию по сравнению с полимером, полученным на основе сложного полиэфира.

2. Обнаружено изменение надмолекулярных структур полиуретана после пребывания его в живом организме, что является важным фактором для выяснения механизма вживления полимера в организм.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
30 VII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, И. М. Лоос, М. М. Момбужай, Высокомолек. соед., А12, 2051, 1970.
2. В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева, Высокомолек. соед., А10, 846, 1968.
3. Т. Э. Липатова, В. К. Иващенко, Л. И. Безрук, Высокомолек. соед., А13, 1701, 1971.

УДК 541.64:547.38

## О ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

*Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев*

В ходе изучения процесса сополимеризации кротонового альдегида (КА) с винилпирролидоном (ВП) [1] и разработки методов установления состава сополимеров нами выяснено, что оптимальным методом анализа сополимера КА — ВП является оксимирование в водном растворе. Выделены и охарактеризованы ранее не описанные в литературе полимерные азометиновые производные сополимера КА — ВП: оксимы, гидразоны и шиффовы основания [2].

## Экспериментальная часть

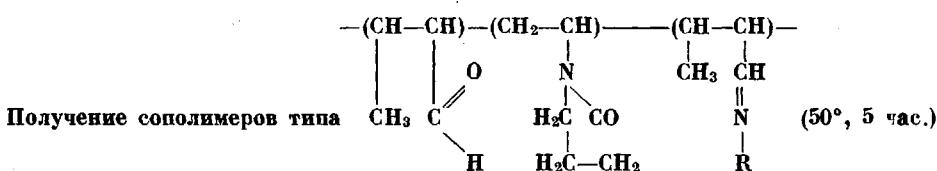
Описаны методы определения альдегидных групп в полимерах и сополимерах акролеина оксимированием в пиридиновом растворе [3, 4]. На примере сополимеров КА — ВП нами разработана методика определения содержания альдегидных звеньев в водорастворимых сополимерах оксимированием в водном растворе. Навеску сополимера (0,1 г) растворяли в воде (15 мл), добавляли 5 мл 0,5 н. раствора сернокислого гидроксиламина и выдерживали 24 часа при 20°. Выделившуюся  $H_2SO_4$  титровали 0,1 н. раствором NaOH в присутствии бромфенолблau до перехода окраски из желтой в синюю.

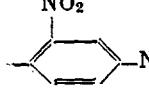
Расчет содержания КА проводили по формуле

$$KA, \% = \frac{(a - b) \cdot 0,07 \cdot F \cdot 100}{g}$$

где  $a$  — количество (мл) 0,1 н. NaOH, пошедшее на титрование в рабочем опыте;  $b$  — количество (мл) 0,1 н. раствора NaOH, пошедшее на титрование в холостом опыте;  $F$  — фактор 0,1 н. NaOH;  $g$  — навеска; 0,07 — количество (г) КА, соответствующее 1 мл 0,1 н. раствора NaOH. При расчете составов сополимеров КА — ВП по данным элементного анализа и оксимирования результаты получаются идентичными. Определение влияния температуры и продолжительности оксимирования на глубину реакции показало, что результаты получаются одинаковыми при выдерживании реакционной смеси в течение 24 час. при 20° и 5 час. при 50°. Поскольку известно, что при кипячении в кислой среде ВП разлагается на пирролидон и ацетальдегид [5], который реагирует с гидроксиламином [6], в качестве контроля нами проведена обработка поливинилпирролидона (ПВП) и ВП гидроксиламином в условиях, принятых для анализа сополимера КА — ВП. Найдено, что при этом оксимирования ПВП не происходит, а мономер ВП реагирует с гидроксиламином (при 50° за 5 час на 95%, а при 20° за 24 часа на 60%).

О возможности получения полимерных азометиновых производных реакцией взаимодействия аминов с полимерами акролеина и  $\alpha$ -метакролеина в диметилформамиде упомянуто в [7]. Реакции конденсации в цепи сополимера КА — ВП с про-



$R-NH_2$	Условия проведения конденсации		Методы выделения	N, %		KA, вес. %		Конверсия KA, %	Содержание $RNH_2$ в продукте реакции, вес. %
	растворитель	исходное соотношение $RNH_2/KA$ , моль		в исходном сополимере	в продукте реакции	в исходном сополимере	в продукте реакции		
$NH_2OH(HCl)$	Вода	1	Диализ и лиофильная сушка	10,3	12,6	9,9	0	100	4,5
	Метанол	1	Осаждение, переосаждение и экстракция эфиром. Диализ и лиофильная сушка	11,4	12,6	8,3	0	100	4,0
$NH_2NHCO-$ 	Этанол	1	После отделения осадка непрореагированного 2,4-дinitрофенилгидразина осаждение, переосаждение и экстракция эфиром	10,8	13,7 *	14,4	—	53	14,2
$NH_2(CH_2)_5-$ $-COOH$	Вода	1,1	Диализ и лиофильная сушка	—	9,7	13,3	5,3	60 **	6,3

\* По расчету при 100%-ной конверсии должно быть 16,3% N.

\*\* При оттитровывании 0,1 н. раствором KOH в растворе метанола в присутствии тимолблau кислотное число равно 23.

тивоопухолевым препаратом — гидразидом дихлорэтиламинофенилкусной кислоты [8] и с противотуберкулезными препаратами первого ряда — гидразидом изоникотиновой кислоты и натриевой солью *l*-аминосалициловой кислоты описаны в [9].

Путем проведения реакции конденсации в цепи сополимера КА — ВП с солянокислым гидроксиламином, 2,4-динитрофенилгидразином,  $\epsilon$ -аминокапроновой кислотой (АКК) при перемешивании в водном или спиртовом растворе при повышенной температуре нами были получены [2] полимерные азометиновые производные сополимера КА — ВП: оксимы, 2,4-динитрофенилгидразоны и шиффовы основания АКК (таблица). Реакция конденсации в цепи сополимера КА — ВП проходит на 50—100%. Полимерный оксим — желтоватый порошок, растворимый в воде, этиловом, метиловом и бутиловом спиртах. Полимерный 2,4-динитрофенилгидразон — желтый порошок, растворимый в этиловом и метиловом спиртах. Полимерное шиффово основание АКК — желтоватый порошок, растворимый в воде, метиловом и этиловом спиртах, пиридине, диметилформамиде и уксусной кислоте.

Для проведения конденсации в цепи сополимера КА — ВП использовали сополимеры КА — ВП, содержащие 8—20 вес.% КА, получаемые, как описано в [1]. Солянокислый и сернокислый гидроксиламин — марки ч.д.а., 2,4-динитрофенилгидразин и АКК — ч.

## Выводы

1. Установлено, что оптимальным методом анализа сополимеров кротонового альдегида (КА) с винилпирролидоном (ВП) является оксимирование (24 часа при 20°) в водной среде.

2. Путем проведения реакции конденсации в цепи сополимера КА — ВП получены ранее не описанные в литературе полимерные азометиновые производные сополимера КА — ВП, в том числе полимерные шиффовы основания гемостатического препарата —  $\epsilon$ -аминокапроновой кислоты.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VIII 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, В. А. Кропачев, Высокомолек. соед., А9, 999, 1967.
2. С. Н. Ушаков, В. А. Кропачев, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, Авт. свид. 231804, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 36.
3. T. Saegusa, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 34, 54, 1956.
4. R. C. Schulz, H. Faith, W. Kegn, Makromolek. Chem., 20, 161, 1961.
5. I. W. Breitenbach, E. Wolff, Monatsch. Chem., 87, 367, 1956.
6. G. B. Levy, J. Caldas, D. Fergus, Analyt. Chem., 24, 1799, 1952.
7. И. В. Андреева, М. М. Котов, IX научная конференция ИВС АН СССР, Ленинград, 1962, стр. 5.
8. С. В. Адомайтис, Л. Б. Трухманова, X научная сессия НИИ Онкологии МЗ ЛитССР, Вильнюс, 1967, стр. 25.
9. С. Н. Ушаков, В. А. Кропачев, Л. Б. Трухманова, Т. М. Маркелова, Высокомолек. соед., А14, 2023, 1972.

УДК 541.64:547.36

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

**Ш. Нишанбаева, А. Х. Юсупбеков, Т. Р. Абдурашидов,  
Ф. К. Курбанов**

Полимеры с системой сопряжения привлекают все большее внимание благодаря таким ценным свойствам, как полупроводниковые, каталитические и др. [1, 2]. Особо важное значение приобретают полимеры с системой сопряжения на основе производных ацетилена [1—4].

В литературе [5, 6] имеются сведения о полимеризации пропаргилового спирта и пропиоловой кислоты.