

ния. Например, растворы с добавкой 15—20 мол. % пропиламина ( $pK_a = 10,5$ ) или гексиламина ( $pK_a = 10,64$ ) не образовывали гелей в течение нескольких месяцев.

Устранение гелеобразования приводит не только к возможности переработки ПААК, но и предотвращает образование после их циклизации разветвленных, менее термостабильных структур.

Исследование термостабильности ПАБ, полученных циклизацией ПААК (в вакууме, при  $300^\circ$ ), в растворы которых были введены алифатические первичные амины, показало, что последние не влияют на термостабильность полимеров конечной структуры.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 X 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, Г. М. Шамраев, Успехи химии, 40, 513, 1971.

УДК 541.64 : 543.422.4 : 547.38

### ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С ПРОПАРГИЛАКРИЛАТАМИ

*М. М. Усманова, С. Ш. Рашидова, С. Ш. Атаматова*

В последнее время все большее внимание вызывает исследование полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров, содержащих более чем одну кратную связь. Интерес вызван возможностью получения полимеров, самоотверждающихся в процессе термообработки.

Нами изучена сополимеризация пропаргилакрилата (ПрА) и пропаргилметакрилата (ПрМА) с акрилонитрилом (АН) при различных соотношениях исходных веществ; для исследованных пар мономеров были рассчитаны константы относительных активностей [1].

Большой интерес представляет изучение полимераналогичных реакций сополимеров с функциональными группами на примере комплексообразования указанных сополимеров АН и ПАН с ионами металлов. Исследования в области полимерных комплексных соединений начаты сравнительно недавно [2].

В настоящей статье показана возможность получения комплексных соединений на основе вышеизванных сополимеров АН с ионами металлов переходного ряда ( $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ). Структуру полученных сополимеров и их комплексов исследованы ИК-спектроскопическим методом.

При рассмотрении ИК-спектров сополимеров АН с ПрА, ПрМА различного состава было замечено, что интенсивность пиков, характеризующих данные сополимеры, меняется в зависимости от соотношений исходных компонентов. Так, при сравнении ИК-спектров сополимеров АН — ПрА состава 85 : 15 (I) и 15 : 85 (II) полоса поглощения  $-C\equiv N-$ групп сополимера I в области  $2250 \text{ см}^{-1}$  намного превышает интенсивность полосы нитрила сополимера II. В свою очередь, интенсивность полосы  $2140 \text{ см}^{-1}$  связи  $-C\equiv C-$  для сополимера I меньше примерно втрое по сравнению с интенсивностью той же полосы в спектре сополимера II.

Та же самая закономерность наблюдается при рассмотрении спектров сополимеров АН — ПрМА для тех же соотношений. ИК-спектроскопическим методом (рис. 1, 2) исследовано поведение ПАН и его сополимеров с

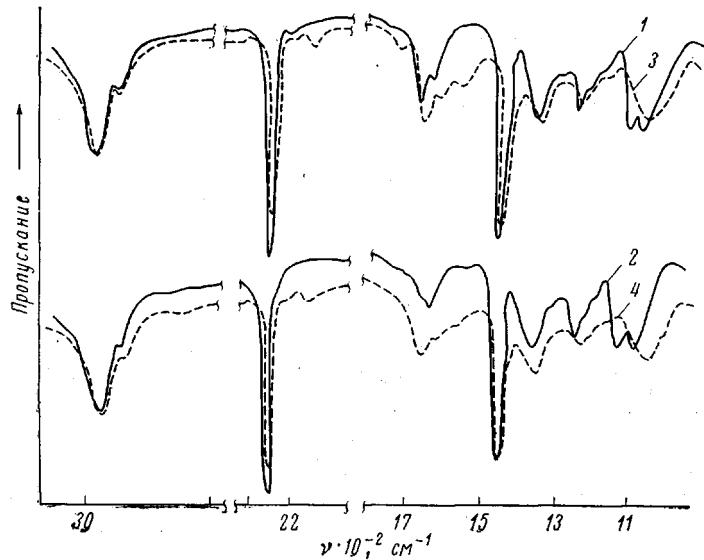


Рис. 1. ИК-спектры исходного (1) и облученного ПАН (2) и комплекса ПАН с Cu до (3) и после облучения (4)

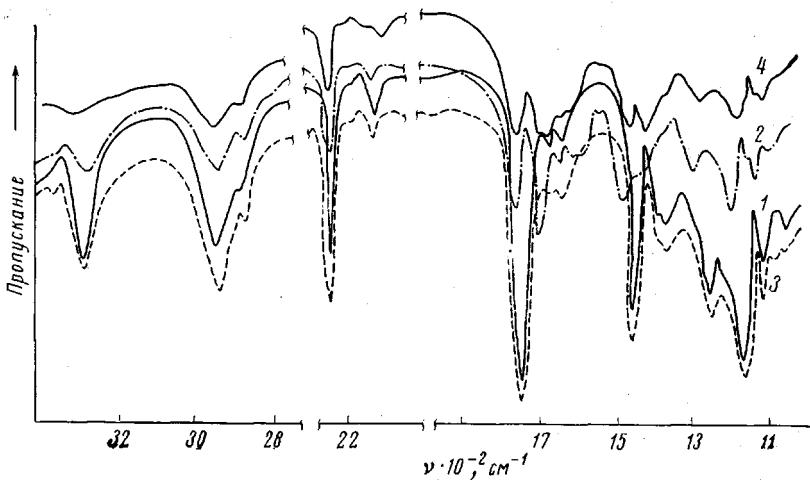
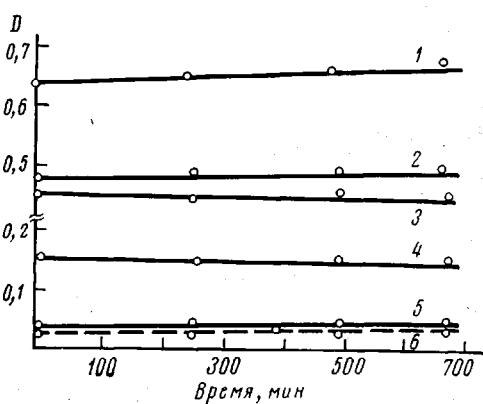


Рис. 2. ИК-спектры исходного (1) и облученного сополимера АН—ПРА (85 : 15) (2) и его комплекса с Cu до (3) и после облучения (4)

Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности  $D$  полосы  $2250 \text{ см}^{-1}$  связи  $\text{—C}\equiv\text{N—}$  от времени облучения для исходного ПАН (1); комплекса ПАН с Cu (2), сополимеров АН с ПРА (3) и его комплекса с Cu (4), сополимера АН с ПрМА (5) и его комплекса с Cu (6)



ПРА и ПрМА в реакции комплексообразования с медью, а также пост-реакции при облучении лампой ПРК-2.

Определена зависимость изменения интенсивности полос поглощения связи  $\text{—C}\equiv\text{C}$  — при  $2140 \text{ см}^{-1}$  и нитрильной группы при  $2250 \text{ см}^{-1}$  от времени облучения, при которой происходит раскрытие тройной связи с образованием спицых структур без участия тройной связи нитрильной группы (рис. 3, 4).

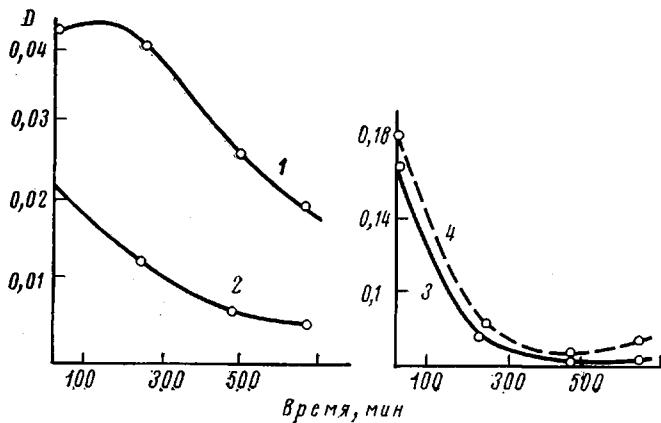


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности полос  $2140 \text{ см}^{-1}$  связи  $\text{—C}\equiv\text{C}$  от времени облучения для сополимера АН с ПРА (1), его комплекса с Cu (2) и сополимера АН с ПрМА (3) и его комплекса с Cu (4)

Значительное уменьшение оптической плотности полос связей  $\text{—C}=\text{C}$  —  $\text{—C}\equiv\text{N}$  — сополимера АН — ПРА (85 : 15), содержащего медь, по сравнению с исходным может свидетельствовать о возможной координации металла через тройную и нитрильную связь. Аналогичное явление наблюдается и в случае сополимера АН — ПрМА того же соотношения; так, оптические плотности полос нитрильной и тройной связей исходного сополимера равны 0,146 и 0,072 соответственно, в то время как оптическая плотность полос для этих же связей в сополимере, содержащем медь, составляет 0,017 и 0,038. Между тем, в случае комплексообразования меди с макромолекулярным лигандом в сополимере АН — ПрМА (15 : 85) с большим содержанием сомономера эфира не отмечается резко выраженного изменения оптической плотности соответствующих полос тройных связей  $\text{—C}\equiv\text{C}$  —  $\text{—C}\equiv\text{N}$ .

Литературные сведения о координации металла через тройную связь нитрильной группы подтверждают наши наблюдения; возможность координации металла через тройную связь  $\text{—C}\equiv\text{C}$  известна лишь для низкомолекулярных ацетиленовых соединений [3, 4].

При облучении лампой ПРК-2 ПАН интенсивность пика, относящегося к связям  $\text{—C}\equiv\text{N}$  — в области  $2250 \text{ см}^{-1}$ , изменяется незначительно.

Введение меди в ПАН приводит к заметному уменьшению интенсивности частоты колебания, относящегося к  $2250 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об участии  $\text{—C}\equiv\text{N}$  — в образовании связи с металлом. Облученные образцы металлоконтролирующего ПАН показали незначительное уменьшение интенсивности пика в области  $2250 \text{ см}^{-1}$ .

Синтезированные по методике [1] полимеры и сополимеры растворяли в минимальном количестве диоксана или смеси диоксан — ДМФ. Готовили 0,5 и 1%-ные растворы солей ацетатов Cu, Mn, Co, отфильтровывали и по каплям при равномерном перемешивании приливали к растворам полимеров. Полученные комплексы высаживали метанолом или серным эфиром, отмывали до обесцвечивания фильтрата и высушивали до постоянного веса при комнатной температуре.

ИК-спектры образцов были сняты на спектрофотометре UR-20 при скорости сканирования  $160 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ . Спектры были сняты с образцов в виде тонких пленок ( $1-3 \mu\text{м}$ ) на пластинках из КВг и с образцами, запрессованными в таблетки с КВг (конц. 1%).

Институт химии АН УзССР

Поступила в редакцию  
31 X 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Усманова, С. Ш. Рашидова, Узб. химич. ж., 1974, № 5, 51.
2. С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Успехи химии, 37, 2223, 1968.
3. А. Г. Болдырев, Л. П. Гаврюченкова, Ж. общ. химии, 44, 914, 1974.
4. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Успехи химии, 37, 1750, 1968.

УДК 541.64 : 539.2

## МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Веттегренъ, А. Чмель

Физико-химические свойства полимеров во многом зависят от интенсивности межмолекулярных взаимодействий (ММВ). Нас заинтересовал вопрос, одинакова ли интенсивность ММВ в объеме и в поверхностном слое полимера. Подобные сведения необходимы для выяснения роли поверхности в формировании свойств образца.

Для решения поставленной задачи использован метод нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), который позволяет получить ИК-спектры тонких поверхностных слоев. Интенсивность ММВ в объеме образцов определяли по спектрам пропускания.

Опыты проводили на неориентированных пленках полиэтилена низкого давления (ПЭНД), полученных прессованием из расплава с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение 30 мин.; ПВС, высаженных из водного раствора; ПАН, высаженных из раствора ДМФ\*, и поликарбоната (ПКА) промышленного производства. ИК-спектры получали на решеточном спектрофотометре DS-403G, снабженном приставкой НПВО-1 с элементом НПВО однократного отражения из оптического материала КРС5. Измерения проводили в свете, поляризованном перпендикулярно плоскости падения. Оптические постоянные из спектров НПВО найдены методом Крамерса — Кронига [1], вычисления выполнены на ЭВМ БЭСМ-4.

Свет, падающий на образец при отражении, экспоненциально затухает от поверхности в глубь образца. В качестве эффективной толщины поверхностного слоя  $d_{\text{эфф}}$ , о котором он несет информацию, принимали глубину, соответствующую уменьшению интенсивности света в  $e$  раз. В наших опытах для ПВС и ПКА  $d_{\text{эфф}} \approx 0,3 \mu\text{м}$ , а для ПАН и ПЭНД  $\approx 1 \mu\text{м}$ . Поскольку спектр пропускания соответствует поглощению во всем объеме образца, в который вносят вклад и поверхностные слои, толщину пленок  $d$  выбирали такой, чтобы этим вкладом можно было пренебречь, т. е.  $d_{\text{эфф}} \ll d$ , а именно для ПВС и ПКА  $d = 3-5$ , для ПАН — 12, для ПЭНД — 30—40  $\mu\text{м}$ .

Прежде всего наблюдались полосы поглощения химических группировок, участвующих в водородной связи. Коэффициент поглощения таких полос  $\alpha$  прямо пропорционален концентрации с вовлеченных в водородную связь группировок:  $\alpha = \alpha_0 c$  ( $\alpha_0$  — мольный коэффициент погашения). Результаты измерений для ПКА показаны на рис. 1. Наиболее интенсивная полоса с частотой максимума  $3290 \text{ см}^{-1}$ , согласно [2], отвечает валентным колебаниям N — H-групп, включенных в водородную связь с C=O группой соседней молекулы. Как видно из рис. 1, коэффициент поглоще-

\* Образцы ПАН предоставлены С. Л. Добрецовым.