

4. H. Utuya, J. Phys. Chem., 69, 4138, 1965.
5. Е. Г. Эренбург, Е. П. Пискарева, Н. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А12, 2644, 1970.
6. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
7. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 103.
8. М. Г. Витовская, С. Б. Бушин, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б18, 588, 1976.
9. М. Г. Витовская, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А18, 395, 1976.
10. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
11. G. C. Berry, Polymer Preprints, 18, 146, 1977.
12. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., А19, 54, 1977.
13. Э. С. Петров, Э. Н. Телешов, С. Г. Тадевосян, Н. Н. Шелганова, А. Н. Праведников, А. И. Шагенштейн, Ж. органич. химии, 13, 568, 1977.

УДК 541.64:547.398

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛАМИДА

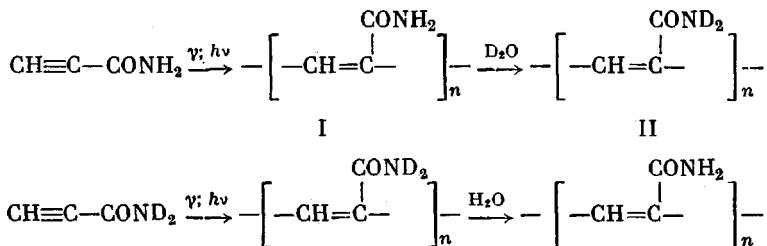
**Южакова О. А., Исаков И. В., Ридер Е. Э.,
Герасимов Г. Н., Абкин А. Д.**

В литературе имеются данные о том, что в присутствии триэтиламина [1] и цианистого натрия [2] пропиоламид (ПА) образует полимеры со свойствами термостойких полупроводников. Однако ни структура этих полимеров, ни механизм полимеризации ПА установлены не были. Кроме того, не было данных о полимеризации ПА в других условиях, когда можно ожидать образования полимера иной структуры, чем при полимеризации, катализируемой основанием.

В настоящей работе впервые исследована полимеризация ПА в кристаллическом состоянии и в водном растворе под действием УФ- и γ -излучений, а также изучен процесс образования полимера ПА в присутствии триэтиламина.

Во всех случаях полимеризации ПА образуется коричневый термостойкий полимер с небольшой молекулярной массой ($\eta_{ud} < 0,1$), слаборасторимый в воде и значительно лучше в ДМСО и ДМФ. Структура полимеров была изучена методом ПМР. Применение этого метода в данном случае осложнено тем, что сигналы от протонов при азоте и углероде налагаются друг на друга. Поэтому нами были исследованы также спектры полимера, в котором NH-водороды заменены на дейтерий.

Вначале рассмотрим полимеризацию твердого ПА. В спектре ПМР полимера, выделенного из облученного (γ или $h\nu$) кристаллического ПА, наблюдается широкий, общий от всех имеющихся протонов сигнал в области от 6 до 8,5 м.д. В дейтерированном полимере широкий сигнал от CH-водородов находится в области 6,8 м.д. Однаковыми оказались спектры полимеров (с идентичным изотопным составом), полученных из дейтерированного и недейтерированного ПА.



Сравнение интегральных интенсивностей сигналов от протонов в спектрах полимеров I и II также показало, что полимерное звено содержит один CH- и два NH-водорода. Если бы в процессе полимеризации проис-

ходил перенос водорода от азота к углероду, это соотношение было бы иным (2 : 1 соответственно).

В ИК-спектрах полимера остается слабая полоса поглощения в области 2100 см^{-1} . Это, вероятно обусловлено наличием в макромолекуле ПА

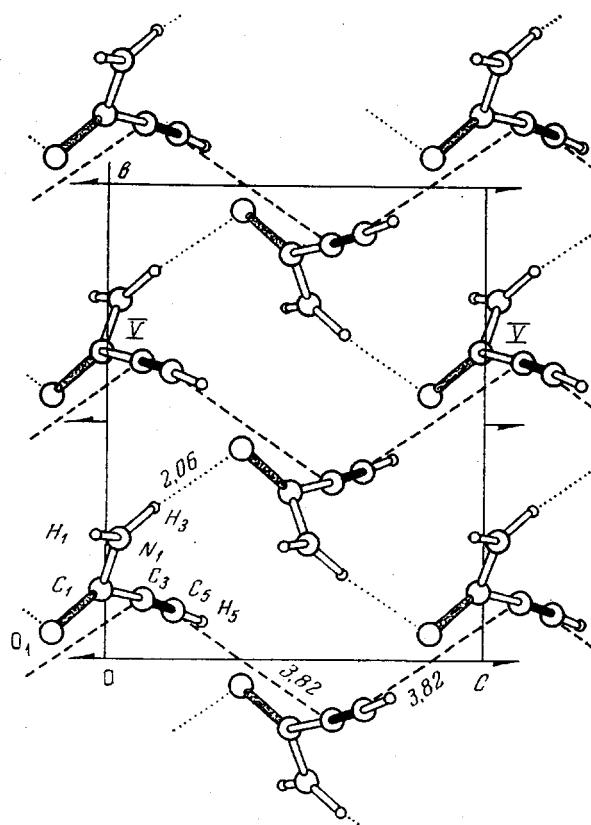
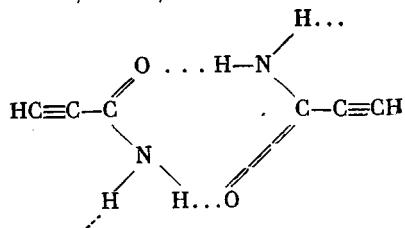


Схема ячейки ПА с изображением только тех молекул (50%), тройные связи которых расположены наиболее близко

концевой ацетиленовой группировкой. По-видимому, обрыв цепи сопровождается отрывом водорода от NH- или CH-групп, а также последующим присоединением образовавшегося при этом радикала к растущему радикалу. Выход полимера при облучении кристалла ПА пропорционален дозе облучения и при дозах 10, 20, 30 и 40 $Mrad$ (25°) соответственно равен 2, 3, 5 и 7%. Скорость полимеризации ПА сильно убывает с понижением температуры, однако с помощью УФ-спектроскопии образование полимера нам удалось наблюдать и при температуре жидкого азота.

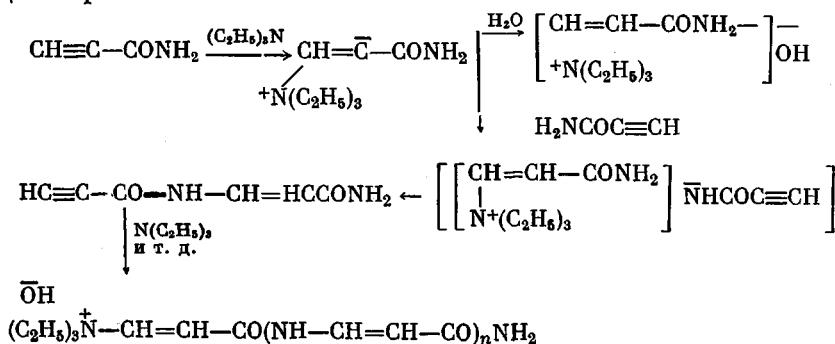
Развитие реакции в твердом ПА можно представить на основании определенной нами структуры кристалла. Независимая часть кристаллической ячейки ПА состоит из двух плоских молекул, связанных в димер двумя H-связями длиной 2,05 и 1,95 Å



Такие димеры также связаны между собой в слои водородными связями длиной 2,06 и 1,97 Å. При этом молекулы расположены в ячейке так, что только одна из молекул димера входит в состав непрерывной цепочки из C=C-групп с расстоянием между ацетиленовыми углеродами соседних групп (3,82 Å), достаточным для протекания полимеризации в твердом теле [3], т. е. вероятнее всего, только половина молекул (структурный мотив расположения их в ячейке дан на рисунке) может участвовать в полимеризации, причем, рост цепи полимера должен сопровождаться разрывом Н-связей молекул ПА, что требует дополнительной затраты энергии. Поэтому полимеризация кристаллического ПА затруднена.

Аналогично кристаллическому ПА, под действием γ - и УФ-излучений идет полимеризация водного раствора ПА. Однако, поскольку в этом случае молекулы не закреплены относительно друг друга жестко, в образующемся полимере водороды при углероде имеют различную ориентацию в пространстве относительно амидной группы. Поэтому в спектре ПМР полимера от CH -протонов в области 6,8 м.д. наблюдается широкий сигнал, напоминающий дублет. Изменение в строении полимера сказывается и на его физических свойствах. Электропроводность такого полимера вдвое меньше, чем в случае полимера, полученного при твердофазной полимеризации ($R=3 \cdot 10^{13}$ и $1,5 \cdot 10^{13} \text{ om}$, соответственно). Тот факт, что полимеризация ПА в твердом состоянии и в водном растворе идет по $\text{C}=\text{C}$ -связям, дает возможность предположить, что механизм процесса в обоих случаях радикальный.

Далее ПА был нами заполимеризован с высоким выходом в растворе сухого ДМФ в присутствии триэтиламина при нагревании раствора до $60-100^\circ$. В спектре ПМР полимера, полученного таким методом, от СН-протонов наблюдаются два широких сигнала в области 7,8 и 5,6 м.д. Эти сигналы можно отнести к СН-протонам, находящимся в молекуле по соседству с азотом и СО-группой соответственно, т. е. реакция полимеризации идет с переносом водорода от азота к углероду. В присутствии воды и других добавок, молекулы которых содержат подвижные атомы водорода, рост цепи обрывается и образуются концевые группы $-\overset{+}{N}(C_2H_5)_3OH$ (в спектрах ПМР от C_2H_5 -групп имеются сигналы в области 1,2 и 3,5 м.д.). Таким образом, полимеризация с участием триэтиламина, вероятнее всего, носит анионный характер. Схему реакции по аналогии с реакцией присоединения аминов к пропиоловому эфиру [4] можно представить следующим образом:



Полимер, полученный в присутствии триэтиламина, имеет менее сопряженные макромолекулы по сравнению с полимером, образующимся при радикальной полимеризации ПА, о чем свидетельствует более низкая электропроводность его ($R=1 \cdot 10^n$ ом).

В заключение следует добавить, что ИК-спектры полимеров I и III идентичны и не могут быть использованы для доказательства того или иного пути полимеризации.

ПА синтезирован по методу [5]. ППА, полученные под действием γ - и УФ-облучения, осаждали при растворении облученной массы в ацетоне. После промывки ацетоном полимер выдерживали в высоком вакууме при 40–50°. Только таким образом удавалось получить полимер без примеси мономера. Полимеры, полученные в присутствии оснований, после тщательной промывки спиртом сушили в вакууме. Спектры ПМР снимали в D_2O и d_6 -ДМСО на спектрометре высокого разрешения НХ-90 фирмы «Вискер» (90 MHz). Экспериментальный материал для определения кристаллической структуры ПА получали на автоматическом рентгеновском дифрактометре Syntex. Расчеты выполнены с использованием комплексов программ для структурных расчетов «Рентген-70» и «Кристалл» на ЭВМ. Фактор расходности для структуры 3,5%.

Авторы выражают благодарность В. И. Возженникову за определение проводимости полимеров.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
13 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *B. J. MacNulty, Polymer*, 7, 275, 1966.
2. *J. P. Alison, Chem. Commun.*, 20, 762, 1966.
3. *M. A. Брук, Успехи химии полимеров, «Химия», 1966, стр. 69.*
4. *K. Herbig, R. Huisgen, H. Huber, Chem. Ber.*, 99, 2546, 1966.
5. *C. Moureu, J. C. Bougrand, Ann. chimie*, 14, 47, 1920.

УДК 541.64:537.226

О РОЛИ КИСЛОРОДА В МЕХАНИЗМЕ ПРОБОЯ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Керимов М. К., Гезалов Х. Б., Багиров М. А.

Известно, что процесс электрического старения и связанные с ним изменения электрической прочности и времени жизни полимерных диэлектриков в значительной степени определяются присутствием кислорода в среде, окружающей полимер в условиях эксплуатации [1]. При этом кислороду отводится преимущественно окислительное действие, приводящее к окислительной деструкции и к другим структурным изменениям, понижжающим в конечном итоге изоляционные свойства полимерного диэлектрика [2].

С целью изучения влияния кислорода на процесс пробоя полимерных диэлектриков нами исследовались время жизни τ_{ik} (время от момента подключения электрического поля до пробоя) и кратковременная пробивная напряженность E_{pr} полиэтиленовых пленок (ПЭНП, толщиной 60 μm , степень кристалличности 32%) в среде очищенного азота и в атмосфере воздуха.

В работе применяли общепринятую методику измерения указанных параметров [3] с использованием электродов из нержавеющей стали – плоского, диаметром 30 mm , и цилиндрического, диаметром 8 mm , с необходимыми закруглениями для уменьшения краевых эффектов. Измерения ЭПР проводили на спектрометре РЭ-1301.

Исследования показали, что пленки ПЭ, выдерживаемые длительное время в электрическом поле в среде азота, пробивались в среднем в течение первых пяти минут после впуска в экспериментальную ячейку воздуха. При этом образцы ПЭ характеризовались значительно меньшим суммарным временем жизни по сравнению с образцами, испытывавшимися в средах азота или воздуха. Экспериментальные кривые зависимости τ_{ik} от напряженности электрического поля для трех указанных выше случаев