

Таким образом можно заключить, что исследованные полимерные системы склонны к реакциям с нуклеофильными реагентами и значительно менее подвержены электрофильному присоединению.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
2. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Н. А. Васнева, Авт. свид., 480731, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 30, 77.
3. P. Mazerolles, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 856.
4. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4531, 1953.
5. Л. К. Лунева, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1966.
6. Б. В. Лебедев, В. И. Милов, В. И. Лебедев, Е. Г. Кипарисова, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Тезисы докладов на V Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, «Мецниереба», 1975, стр. 164.

УДК 541.64 : 547.538.141

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИОЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ

Щербина Ф.Ф.

В данной работе исследована сополимеризация пропиоловой кислоты с фенилацетиленом. Мономеры получали по методикам работ [1, 2]; их константы соответствовали литературным. Для сравнения проводили сополимеризацию пропиоловой кислоты с винильным аналогом фенилацетиленом — стиролом.

Сополимеризацию осуществляли в массе в запаянных ампулах в атмосфере аргона или вакуумированных ампулах ( $2 \cdot 10^{-3}$  тор) под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при  $20 \pm 0,1^\circ$ . Мощность дозы излучения изменяли от 131 до 1012 рад/сек. После облучения в течение заданного времени ампулы вскрывали, продукт полимеризации растворяли в ацетоне и осаждали смесью этилового и петролейного эфиров (1 : 1), переосаждали, отфильтровывали и сушили до постоянного веса при  $40^\circ$  и 10 тор.

Сополимер пропиоловой кислоты с фенилацетиленом выделяется в виде порошка, цвет которого с увеличением содержания фенилацетиленена в исходной мономерной смеси изменяется от темно-оранжевого до темно-коричневого. Он растворяется в ацетоне, метилацетате, диоксане, водных растворах щелочей и значительно набухает в спирте. Известно, что полифенилацетилен не растворяется в водных растворах щелочей, а полипропиоловая кислота — в ацетоне [3]. Сополимер пропиоловой кислоты со стиролом окрашен в желтый цвет. Он растворим в диоксане и водных растворах щелочей.

Выход сополимера фенилацетиленена с пропиоловой кислотой (рис. 1) мало зависит от соотношения мономеров в исходной смеси. Скорость сополимеризации при мощности дозы излучения 1012 рад/сек составляет  $7 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  сек $^{-1}$ . Порядок реакции сополимеризации, определенный по зависимости скорости полимеризации от мощности дозы излучения (рис. 2), как и для полимеризации ацетиленовых мономеров, равен единице. Сополимер пропиоловой кислоты с фенилацетиленом парамагнитен. Его спектр ЭПР представляет собой синглет. В сополимере, полученном из эквимольной смеси при дозе 270 Мрад, по данным ЭПР,  $4,6 \cdot 10^{17}$  МПЧ/г, электропроводность при  $20^\circ$  равна  $1,2 \cdot 10^{-17}$  ом $^{-1} \cdot$  см $^{-1}$ , а ММ, определенная методом криоскопии в диоксане, составляет 3200. ММ сополимера

близка к значению ММ полипропиоловой кислоты (3000), полученной при дозе 173  $Mrad$  [4]. В этой же работе высказывается мнение, что радиационная полимеризация пропиоловой кислоты может служить препаративным методом получения полипропиоловой кислоты, относящейся к классу высококоомных полупроводников.

При сополимеризации пропиоловой кислоты со стиролом выход сополимера в отличие от сополимеризации с фенилацетиленом значительно зависит от состава мономерной смеси (рис. 3). Увеличение концентрации

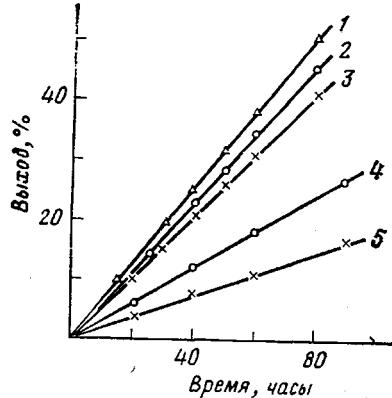


Рис. 1

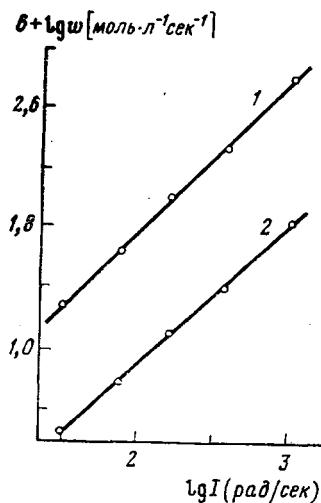


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода сополимера пропиоловой кислоты с фенилацетиленом от времени полимеризации

Соотношение пропиоловая кислота — фенилацетилен: 1, 4, 5 — 1 : 1; 2 — 1 : 2; 3 — 2 : 1; мощность дозы 1012 (1—3), 620 (4) и 414 рад/сек (5)

Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от мощности дозы излучения:

1 — пропиоловая кислота — стирол (1 : 1); 2 — пропиоловая кислота — фенилацетилен (1 : 1)

Рис. 3. Зависимость выхода сополимера пропиоловой кислоты со стиролом от времени полимеризации

Соотношение пропиоловая кислота — стирол: 1 — 1 : 2; 2, 4, 5 — 1 : 1; 3 — 2 : 1; мощность дозы 1012 (1—3), 620 (4) и 331 рад/сек (5)

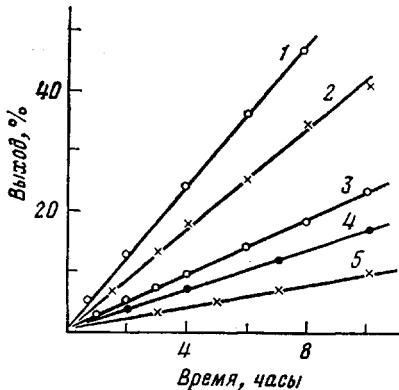


Рис. 3

пропиоловой кислоты ведет к снижению выхода сополимера и уменьшению его ММ. Если ММ сополимера, полученного при соотношении пропиоловой кислоты и стирола в исходной смеси 1 : 3 и дозе 30  $Mrad$ , составляет 25 000, то при соотношении 3 : 1 — лишь 5600. При всех соотношениях мономеров в исходной смеси сополимер обогащен стиролом, как более активным мономером. Максимальное содержание пропиоловой кислоты в сополимере составляет 30 мол. %. Скорость реакции сополимеризации (эквимольное соотношение мономеров, 1012 рад/сек) равна  $6 \cdot 10^{-5}$  моль· $\cdot$ л $^{-1}$ ·сек $^{-1}$ , т. е. в 8 раз выше скорости сополимеризации с фенилацетиленом. Порядок реакции по мощности дозы излучения равен 0,9. Сополимер пропиоловой кислоты со стиролом не дает сигнала в спектрах ЭПР, что свидетельствует об отсутствии в нем значительных блоков с системой сопряженных связей. Однако в ИК-спектрах сополимеров при 1630  $cm^{-1}$

наблюдается плечо, обусловленное наличием системы сопряженных связей [5]. С увеличением содержания пропиоловой кислоты в исходной смеси интенсивность поглощения в спектрах сополимеров при  $1630 \text{ см}^{-1}$  возрастает.

Сополимеризация пропиоловой кислоты с фенилацетиленом и стиролом ингибируется ингибиторами радикальной полимеризации (радикал Бенфильда). Это свидетельствует о радикальном механизме полимеризации. Кислород незначительно ингибирует сополимеризацию пропиоловой кислоты со стиролом и не оказывает заметного влияния на сополимеризацию с фенилацетиленом. Такое отличие легко объяснимо тем, что кислород ускоряет радиационную полимеризацию фенилацетиленена [6]. Высокий порядок реакции сополимеризации по мощности дозы излучения объясняется прохождением характерной для ацетиленовых мономеров реакции обрыва цепи с «затуханием» [7]. Этим же объясняется значительное уменьшение ММ сополимера пропиоловой кислоты со стиролом при увеличении содержания ацетиленового мономера в исходной мономерной смеси.

Сектор нефтехимии Института  
физико-органической химии и углехимии  
АН УССР

Поступила в редакцию  
23 I 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Вейганд, В кн. Методы эксперимента в органической химии, ч. 2, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 353.
2. Вейганд-Хильгетаг, В кн. Методы эксперимента в органической химии, «Химия», 1969, стр. 689.
3. В. С. Иванов, В кн. Радиационная полимеризация, «Химия», 1967, стр. 169.
4. Г. В. Хугарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, 5, 90, 1965.
5. Г. В. Хугарева, М. М. Яндарова, М. В. Шишкина, Высокомолек. соед., Б12, 515, 1970.
6. И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, С. С. Кузьмина, Сб. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 455.
7. И. М. Баркалов, А. А. Берлин, В. И. Гольданский, Б. Г. Дзантиев, Высокомолек. соед., 2, 1103, 1960.

УДК 541.64:547.743

### СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П.

Реакционноспособные полимеры привлекают в последнее время широкое внимание. В настоящей работе получен ряд сополимеров N-винилпирролидона и некоторых мономеров аллильного ряда, содержащих различные функциональные группы — изотиоцианатную, активированную хлорметильную, эпоксидную, ароматические: аминную и альдегидную, а также фенольную.

Большинство этих соединений ранее описано не было. Исключение составляет продукт сополимеризации N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира, свойства которого и способность к полимерообразованию в этой паре мономеров, однако, были исследованы недостаточно [1].

Реакцию проводили ампульным методом в среде диоксана в присутствии азодиизобутиронитрила в атмосфере аргона. Некоторые свойства полученных сополимеров различного состава приведены в табл. 1. Как видно, с увеличением содержания аллильного мономера  $M_2$  в сополимере