

может превышать электрическую прочность материала. В результате в наиболее перенапряженных местах возникают микропробои, определяющие люминесценцию и дендритообразование в полимере.

В заключение авторы выражают глубокую признательность В. А. Бендерскому за обсуждение результатов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ieda M., Nawata M. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 19.
2. Гезалов Х. Б., Керимов М. К. Ж. техн. физики, 1982, т. 52, № 7, с. 1386.
3. Kosaki M., Shimizu N., Horii K. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 40.
4. Shimizu N., Katsukawa H., Miyashi M., Kosaki M., Horii K. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1979, v. E1-14, № 5, p. 256.
5. Laurent C., Mayoix C. J. Phys. D, 1981, v. 14, № 10, p. 1903.
6. Мыльников В. С., Воронин С. П. Ж. техн. физики, 1980, т. 50, № 1, с. 170.
7. Allen N. S., Homer J., McKellar J. F., Wood D. G. J. Appl. Polymer Sci., 1977, v. 21, № 11, p. 3147.
8. Boustead I., Charlesby A. Europ. Polymer J., 1967, v. 3, № 3, p. 459.
9. Miyairi K., Tatsuro J. J. Appl. Phys., Japan, 1977, v. 16, № 8, p. 1449.
10. Noto F., Yoshimura N., Ohta T. IEEE Trans. Elec. Insulat., 1977, v. E1-12, № 1, p. 26.

Поступила в редакцию  
8.VII.1983

УДК 541.64:542.952

#### ТВЕРДОФАЗНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА $\beta$ -ФТАЛИМИДОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Покровская-Духненко Е. М., Комарова Л. И.,  
Беслиней Х. Г.

Данная работа посвящена изучению полимеризации нового мономера — винилового эфира  $\beta$ -фталимидопропионовой кислоты (ЭПК) в кристаллическом состоянии в присутствии радикальных инициаторов. Это исследование представляет интерес с точки зрения расширения представлений о реакционной способности виниловых эфиров замещенных карбоновых кислот и создания новых эффективных способов синтеза полимеров на их основе.

ЭПК был получен посредством реакции  $\beta$ -фталимидопропионовой кислоты с винилацетатом в присутствии смешанного катализатора, состоящего из эфирага трехфтористого бора и ацетата ртути, очищен перекристаллизацией из спирта; чистота 99,8% (бромид-броматный метод), т. пл. 128—128,5°.

Инициаторы очищали следующим образом: ДАК по методике [1], перекись бензоила (ПБ) — согласно работе [2], ацетилацетонат марганца (ААМ) — по методике [3]. Их физико-химические константы соответствовали лит. данным.

Растворители (этанол, ацетон, хлороформ), используемые для растворения мономера и инициаторов и определения вязкости растворов полимера, перед употреблением очищали, сушили и перегоняли по известным методикам.

Твердофазную полимеризацию ЭПК изучали гравиметрическим методом, реакцию проводили в тонкостенных стеклянных ампулах диаметром 4 мм. Загрузку инициаторов проводили одним из следующих способов: в виде 1%-ного раствора в ацетоне, который затем удаляли под вакуумом (способ I); тщательным смешением мономера и инициатора в запаянной ампуле (II); в виде «затравки» на дне ампулы (III). Загруженные ампулы дегазировали, заполняли аргоном и запаивали. Полимеризацию осуществляли в ультратермостате, где поддерживали температуру с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Полимер после полимеризации выделяли экстракцией непрореагированного мономера горячим спиртом, содержащим гидрохинон.

Характеристическую вязкость растворов полимеров в хлороформе определяли в вискозиметре Уббелоде при 20°.

ЭПК не полимеризуется в кристаллическом состоянии при нагревании до  $110^\circ$  в отсутствие инициатора как в атмосфере аргона, так и на воздухе. При нагревании до  $120-125^\circ$  в течение 10 ч в тех же условиях наблюдается полимеризация, однако выход полимера не превышает 1,0–1,2%, в присутствии же инициатора образуются полимерные продукты с выходом до 70%.

Твердофазная полимеризация ЭПК, инициированная радикальными инициаторами, протекает легко и ее скорость зависит от температуры,

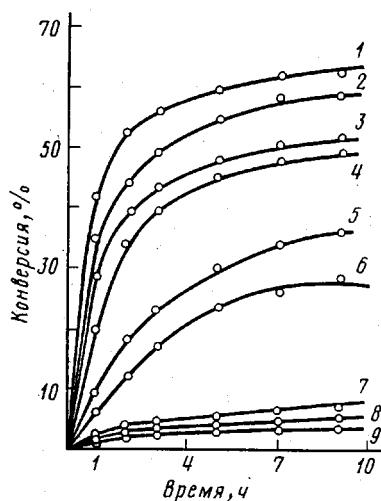


Рис. 1

Рис. 1. Полимеризация ЭПК в твердой фазе при  $120^\circ$  в присутствии ДАК (1-3), ПБ (4-6) и ААМ (7-9), вводимых в виде «затравки» на дно ампулы: 1 — 1,0; 2 — 0,75; 3 — 0,5; 4 — 1,5; 5 — 0,75; 6 — 0,5; 7 — 1,5; 8 — 1,0; 9 — 0,75 вес. %

Рис. 2. Полимеризация ЭПК в твердой фазе в присутствии ААМ (1,5 вес. %), введенного путем смешения с мономером, в запаянной ампуле при  $125^\circ$  (1),  $120^\circ$  (2) и  $110^\circ$  (3)

Рис. 3. Полимеризация ЭПК в твердой фазе в присутствии ПБ, введенной в мономер в виде 1%-ного раствора в ацетоне, при  $110^\circ$  (1-3) и  $120^\circ$  (4-7) и концентрациях инициатора 0,5 (1, 4); 1,0 (2, 5); 1,5 вес. % (3, 6); 7 — [ДАК] = 0,75 вес. %

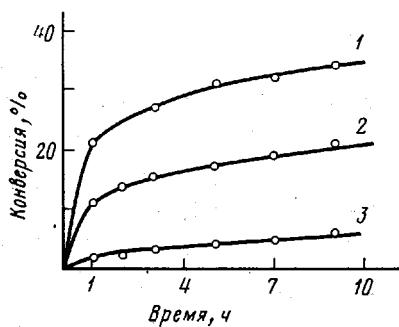


Рис. 2

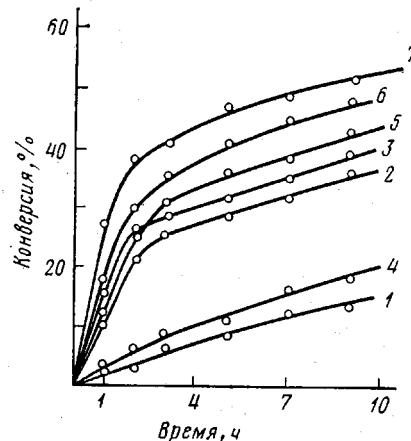


Рис. 3

способа введения инициатора и его химической природы (рис. 1–3). Кристаллические превращения после достижения определенного выхода имеют склонность к запределиванию.

Замедление твердофазной полимеризации ЭПК и ее прекращение на стадии неполного превращения обусловлено, видимо, не столько уменьшением скорости распада инициаторов, сколько потерей возможности роста цепи из-за затруднения и далее из-за практического прекращения диффузии молекул мономера к активным центрам в месте нахождения инициатора.

Скорость твердофазной полимеризации ЭПК зависит от распределения инициатора в кристаллах мономера, т. е. от способа его введения.

Из данных, представленных на рис. 1 (кривые 4–6) и рис. 3 (кривые 4–6), видно, что в случае использования как ПБ, так и ДАК (рис. 1, кривая 2; рис. 3, кривая 7) наибольшая скорость реакции наблюдается, когда инициатор вводится в виде «затравки» на дно ампулы. Очевидно, скопление инициатора в одном месте приводит к одновременному образованию большого количества активных центров и, как следствие, к быстрому превращению мономера в полимер.

Изучение влияния размера исходных кристаллов мономера на его полимеризацию показало, что скорость реакции выше при использовании неизмельченных образцов мономера. Так, в случае ПБ (0,75 вес. %), введенной в виде «затравки», при 120° за 3 ч выход ПЭПК составляет 30,0–31,2%, в то время как для измельченного образца – 23%.

#### Изменение молекулярной массы ПЭПК в зависимости от условий полимеризации\*

Опыт, №	Инициатор	Концентрация инициатора, вес. %	Способ введения инициатора	T°	Конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г
1	ПБ	1,0	I	110	36,0	0,022
2	»	1,5	I	120	48,0	0,023
3	»	1,5	III	120	49,5	0,030
4	ААМ	1,0	II	120	17,5	0,025
5	»	1,0	II	125	19,3	0,033
6	»	1,5	II	125	34,4	0,023
7	»	1,0	III	120	5,5	0,013
8	»	1,5	III	120	7,5	0,010
9	»	1,5	III	125	32,5	0,016

\* Продолжительность реакции во всех опытах 9 ч.

(рис. 1, кривая 5). Партии мономера, синтезированные в различное время, обнаруживают одинаковую активность при полимеризации в твердой фазе.

На основании значений скорости реакции, рассчитанной для начальных участков кинетических кривых твердофазной полимеризации ЭПК в присутствии исследованных инициаторов при 120° (ДАК – 0,60; ПБ – 0,11; ААМ – 0,01%/мин), по эффективности их можно расположить в ряд ДАК>ПБ>ААМ.

Значение энергии активации процесса, определенное для начальной стадии полимеризации в присутствии ААМ (рис. 2), равно 171 кДж/моль. Такое высокое значение энергии активации, как и в работе [4], может быть обусловлено, с одной стороны, высокой энергией активации инициирования в условиях кристаллического состояния реакционной среды, а с другой – высокой энергией активации роста цепи, зависящей от диффузии молекул мономера к активному центру. Из зависимости выхода полимера от продолжительности реакции при различных концентрациях ПБ, вводимой в виде раствора в ацетоне, и 110 и 120° (рис. 3) установлено, что начальная скорость полимеризации зависит от концентрации ПБ в первой степени. Аналогичная зависимость получена и в случае полимеризации ЭПК под действием ДАК, вводимого в виде «затравки» на дно ампулы (рис. 1, кривые 1–3). Пропорциональность скорости полимеризации концентрации инициатора для твердофазного процесса свидетельствует об отсутствии бимолекулярного обрыва макроцепей. Однако при введении ПБ и ААМ в виде «затравки» (рис. 1, кривые 4–6 и 7–9 соответственно) порядок реакции по инициатору  $n$  становится равным 0,7, что, видимо, обусловлено одновременным протеканием би- и мономолекулярных обрывов цепей. Значение  $n=0,7$  получено и в случае полимеризации ЭПК под действием ААМ, введенного путем смешения с мономе-

ром в запаянной ампуле, при 125, 120 и 110° ( $[AAM]=0,75-1,5$  вес.%).

Измерение ММ полимеров дополняет данные кинетического исследования процесса (таблица).

Полученные зависимости  $[\eta]$  в основном аналогичны приведенным в работе [4]. Молекулярная масса полимера существенно зависит от способа распределения инициатора по массе мономера (опыты 2 и 3, 6 и 9) и от типа инициатора (опыты 3 и 8).

ПЭПК растворим в хлороформе, дихлорэтане, нитрометане, диоксане, ксилоле, ДМФ, при нагревании — в бензоле, этилацетате, ацетоне и ДМСО.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Schulz R., Renner G., Heglein A., Kern W. Makromolek. Chem., 1954, v. 12, p. 20.
2. Карножицкий В. Органические перекиси. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 33.
3. Неорганические синтезы/Под ред. Рябикова Д. И. М.: Изд-во иностр. лит., 1951; Cartflestage C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4416.
4. Николаев А. Ф., Желобаева С. Я. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1435.

Кубанский государственный университет

Поступила в редакцию  
12.VII.1983

УДК 541(64+24):547.745

### О МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

Шлинак В. М., Штильман М. И., Козлов А. А.,  
Брудэй С. П., Штыкова Э. В., Лившиц А. Б.

Ранее был описан ряд водорастворимых реакционноспособных сополимеров N-винилпирролидона и аллильных мономеров, которые могут рассматриваться как потенциальные носители или модификаторы биологически активных веществ [1–5]. Данная работа посвящена изучению ММР таких сополимеров. В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ), аллиламином, аллиловым спиртом (АС), *n*-аллилоксибензальдегидом (АОБА), а также сополимер ВП с глицидилкрутонатом (ГК) и тройной сополимер ВП, 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и АОБА. Исследовавшиеся сополимеры отличались полярностью и лиофильностью боковых групп.

Сополимеры получали в среде ацетона или диоксана в присутствии азодизобутиронитрила. Их выделяли осаждением в серный эфир и очищали повторным пересаждением и экстракцией осадителем, а затем высушивали в вакууме до постоянного веса. Для сравнения в ряде случаев сополимеры очищали диализом против дистилированной воды и выделяли лиофильной сушкой. Для определения средневесовой ММ использовали седиментационный метод с применением аналитической ультрацентрифуги типа «Спинко-Е» фирмы «Бекман» (Швеция). Определение проводили при 20° и концентрации раствора полимера в воде 0,20%. При определении среднечисленной ММ использовали методы мембранный (растворитель — вода) и паровой (растворитель — абсолютный этанол) осмометрии с применением электронного быстродействующего осмометра фирмы «Кнауэр» (ФРГ). Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде с водным числом 74,2 с. В качестве растворителя использовали 0,1 М фосфатный буфер (рН 7,4) при 25°. Фракционирование проводили дробным осаждением в системе диоксан — диэтиловый эфир.

Результаты определения ММ сополимеров приведены в табл. 1. Следует отметить, что в случае мембранный осмометрии для всех сополимеров на-