

УДК 541.64

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДВЕ  
И БОЛЕЕ НЕЗАВИСИМЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ  
УГЛЕРОД — УГЛЕРОД**

*Г. С. Колесников*

При определении относительных активностей ненасыщенных веществ при их сополимеризации часто используют известное уравнение Майо и Льюиса [1]. Это уравнение, как и другие уравнения, применяемые для расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации, справедливо при сополимеризации мономеров, содержащих одну двойную связь, друг с другом или с сопряженными диенами. Однако в некоторых случаях бывает необходимо оценить относительную активность мономера, содержащего несколько независимых двойных связей, не различающихся по способности к полимеризации и сополимеризации.

В общем виде может иметь место сополимеризация мономера  $M_1$  с  $n$  независимых одинаковых двойных связей и мономера  $M_2$  с  $m$  независимых одинаковых двойных связей, причем двойные связи в  $M_2$  могут быть такие же, как и в  $M_1$  или же отличаться от них.

Радикал, образующийся при взаимодействии инициатора или растущего радикала с одной винильной группой  $M_1$ , может реагировать с одной из  $n$  двойных связей молекулы мономера  $M_1$  и одной из  $m$  двойных связей  $M_2$  (принимаем, что взаимодействие образовавшегося радикала с двойной связью, присутствующей в радикале, не имеет места).

Относительную активность такого радикала (из  $M_1$ ) при сополимеризации по отношению к одной двойной связи любого мономера обозначим  $r'_1$ , а относительную активность радикала образовавшегося из одной двойной связи  $M_2$ , обозначим  $r'_2$ , т. е.

$$r'_1 = \frac{k'_{11}}{k'_{12}}, \quad r'_2 = \frac{k'_{22}}{k'_{21}}$$

где  $k'_{11}$ ,  $k'_{12}$ ,  $k'_{22}$  и  $k'_{21}$  — константы скорости реакции радикалов с двойными связями «своих» и «чужих» мономеров.

Для определения  $r'_1$  и  $r'_2$  в уравнении Майо и Льюиса концентрации мономеров необходимо заменить концентрациями двойных связей, и оно будет выглядеть следующим образом:

$$r'_2 = \frac{\lg \left[ \frac{[M_2^0]}{[M_2]} \right] - \frac{1}{p'} \lg \left[ \left( 1 - p' \frac{[M_1] \cdot n}{[M_2] \cdot m} \right) / \left( 1 - p' \frac{[M_1^0] \cdot n}{[M_2^0] \cdot m} \right) \right]}{\lg \left[ \frac{[M_1^0]}{[M_1]} \right] + \lg \left[ \left( 1 - p' \frac{[M_1] \cdot n}{[M_2] \cdot m} \right) / \left( 1 - p' \frac{[M_1^0] \cdot n}{[M_2^0] \cdot m} \right) \right]}$$

$$p' = (1 - r'_1) / (1 - r'_2)$$

Относительные активности радикалов к молекулам мономеров  $M_1$  и  $M_2$  будут

$$r_1 = \frac{n \cdot k'_{11}}{m \cdot k'_{12}}, \quad r_2 = \frac{m \cdot k'_{22}}{n \cdot k'_{21}}$$

или

$$r_1 = \frac{n}{m} \cdot r'_1, \quad r_2 = \frac{m}{n} \cdot r'_2$$

Для определения  $r'_1$  и  $r'_2$  необходимо проводить сополимеризацию до малых степеней превращения, когда еще не проявляется (или проявляется в малой степени) изоляция отдельных двойных связей внутри полимерной пространственной сетки.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 V 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.

#### COPOLYMERIZATION OF MONOMERS WITH TWO OR MORE CARBON—CARBON DOUBLE BONDS

*H. S. Kolesnikov*

##### Summary

A modified Mayo — Lewis equation has been proposed for determining the reactivity ratios of monomers containing two or more independent carbon — carbon double bonds in copolymerization with other monomers.