

соответственно 100, 55, 25 и 2 мин. При температурах выше 175—180° процесс окисления практически протекает без периода индукции, что согласуется с литературными данными [2].

Отсутствие периода индукции при температурах выше 175—180°, по-видимому, обусловлено переходом полимера в область вязкоэластического состояния. Увеличение подвижности полимерных цепей приводит в процессе цепного окисления полимера к резкому возрастанию скорости образования промежуточного продукта, ответственного за разветвление и тем самым уменьшает период индукции поглощения кислорода практически до нуля.

Таким образом, можно полагать, что структура полимера оказывает существенное влияние на скорость окисления поли- $\epsilon$ -капронамида.

### Выводы

1. Предложена высокочувствительная установка для изучения процессов окисления полимеров.
2. Изучено влияние температуры и давления кислорода на период индукции окисления поли- $\epsilon$ -капронамидных волокон.
3. Показано, что зависимость периода индукции от давления кислорода может быть выражена формулой:  $\tau = Be^{-aP_{O_2}}$ .

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного  
волокна

Поступила в редакцию  
28 VI 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Р. Рафиков, Р. А. Сорокина, Высокомолек. соед., 3, 21, 1961.
2. И. И. Левантовская, М. Я. Язвикова, М. К. Доброхотова, Б. М. Kovarская, К. Н. Власова, Пласт. массы, 1963, № 3, 19.
3. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
4. М. Б. Нейман, Е. М. Kovarская, М. П. Язвикова, А. И. Сиднев, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.

УДК 66.095.26:678.(744+746)-13

### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРГИДРАТА 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА СО СТИРОЛОМ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*P. K. Гавурина, B. G. Каркозов, O. Ю. Выборнов*

В настоящее время внимание многих исследователей привлекают процессы сополимеризации с участием мономеров, содержащих ионогенные группы. Как показано в ряде работ [1—4], поведение таких мономеров существенно зависит от степени их диссоциации, тесно связанной со свойствами растворителя, в котором проводится сополимеризация.

Данная работа посвящена изучению сополимеризации хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридина (ХГ-МВП) со стиролом и метилметакрилатом в растворителях с различной ионизирующей способностью.

### Экспериментальная часть

Материалы. ХГ-МВП получали и очищали по методике [5]. Стирол, метилметакрилат (ММА) и растворители очищали обычными методами; их константы совпадали с литературными.

Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота при температуре  $70 \pm 0,1^\circ$ . В качестве инициатора использовали динитрил азоизомасляной кислоты (0,25–0,75% от веса мономеров). Суммарная концентрация мономеров — 10–30%. Реакцию проводили до конверсии 5–10%.

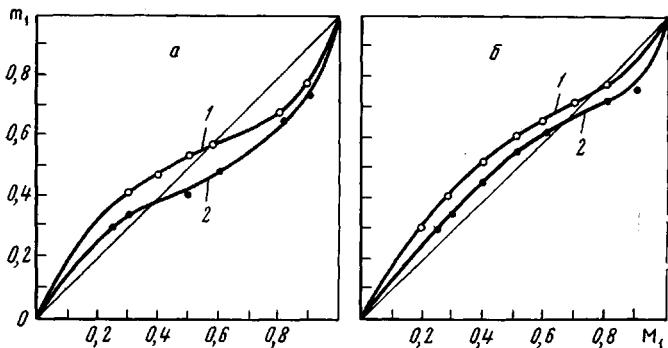
Сополимеры ХГ-МВП со стиролом высаждали в смесь ацетона с диэтиловым эфиром (10 : 1), а с MMA — в ацетон. Для определения состава сополимеры переосаждали из растворов в 80%-ном водном этаноле указанными осадителями, сушили в течение суток в вакууме при  $50^\circ$  и до постоянного веса при комнатной температуре в вакууме над  $P_2O_5$ .

Состав рассчитывали по содержанию HCl, которое определяли потенциометрическим титрованием растворов сополимеров в этаноле 0,05 н. KOH.

Относительные активности мономеров определяли методом Файнемана — Росса.

### Результаты и их обсуждение

Сополимеризацию ХГ-МВП со стиролом и MMA проводили как в условиях подавленной ионизации мономерной соли (для чего применяли относительно высокие концентрации мономеров — 30% и использовали растворитель с высокой ионной силой — смесь 80 об. % этанола и 20 об. % HCl с плотностью 1,19), так и в условиях, способствующих ионизации (при низкой концентрации мономеров до 10% в среде 80%-ного водного этанола).



Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси при сополимеризации ХГ-МВП со стиролом (a) и MMA (b):

1 — концентрация мономеров 30%, растворитель — этанол + HCl, 2 — концентрация мономеров 10%, растворитель — 80%-ный водный этанол.  $M_1$  — мольная доля ХГ-МВП в смеси мономеров;  $m_1$  — мольная доля ХГ-МВП в сополимере

По данным работы [6], величины относительных активностей при блочной сополимеризации МВП ( $M_1$ ) со стиролом и MMA имеют следующие значения:  $r_1 = 1,1 \pm 0,02$ ;  $r_2 = 0,88 \pm 0,03$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,97$  (МВП — стирол) и  $r_1 = 0,58 \pm 0,06$ ;  $r_2 = 0,42 \pm 0,05$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,25$  (МВП — MMA),  $Q_1 = 1,1$ ;  $e_1 = -0,8$ .

По результатам сополимеризации ХГ-МВП ( $M_1$ ) со стиролом (рисунок, a) были получены следующие величины: в условиях подавленной ионизации  $r_1 = 0,42 \pm 0,04$ ;  $r_2 = 0,27 \pm 0,04$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,113$ ;  $Q_1 = 1,1$ ;  $e_1 = +0,68$ ; в условиях, способствующих ионизации:  $r_1 = 0,23 \pm 0,07$ ;  $r_2 = 0,5 \pm 0,05$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,115$ ;  $Q_1 = 0,61$ ;  $e_1 = +0,69$ .

Сопоставление сополимеризационных характеристик МВП и его хлоргидрата в условиях подавления ионизации показывает, что образование соли вызывает значительную положительную поляризацию двойной связи молекулы и связанное с этим уменьшение величин  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_1 \times r_2$ .

В случае образования комплекса МВП с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  также наблюдали аналогичную, но менее резко выраженную тенденцию; величина  $e_1$  при этом сохраняла отрицательное значение (-0,2) [6].

Проведение сополимеризации в условиях, благоприятствующих ионизации, вызывает дальнейшее понижение  $r_1$ , однако величина  $r_2$  по сравнению с первым вариантом возрастает. Этот эффект, по-видимо-

му, связан с уменьшением констант  $k_{11}$  и  $k_{21}$  из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных мономерных ионов и макрорадикаль-ионов.

При сополимеризации ХГ-МВП и ММА можно было ожидать возрастания величины  $r_1 r_2$  по сравнению с таковой для пары МВП — ММА из-за одноименной поляризации двойных связей сомономеров. В этом случае были получены следующие результаты (рисунок, б): при подавлении ионизации —  $r_1 = 0,94 \pm 0,07$ ;  $r_2 = 0,46 \pm 0,06$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,43$ ; в условиях, способствующих ионизации —  $r_1 = 0,84 \pm 0,06$ ;  $r_2 = 0,67 \pm 0,06$ ;  $r_1 \times r_2 = 0,56$ .

Действительно, здесь наблюдается возрастание констант  $r_1$ ,  $r_2$  и величины  $r_1 \times r_2$ .

Как и при сополимеризации ХГ-МВП со стиролом, проведение реакции в среде растворителя с большей ионизирующей способностью приводит к возрастанию константы  $r_2$  и уменьшению  $r_1$ .

Значения параметров  $Q_1$  и  $e_1$ , вычисленные по результатам сополимеризации ХГ-МВП со стиролом и ММА, не совпадают, что подтверждает имеющиеся данные [7] о неприменимости схемы Алfreя — Прайса для ионогенных мономеров.

### Выводы

1. Исследована сополимеризация хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридина со стиролом и метилметакрилатом в условиях подавления ионизации солевого мономера и условиях, способствующих ей. Увеличение степени ионизации приводит к снижению активности хлоргидрата 2-метил-5-винилпиридида.

2. Сополимерационные характеристики хлоргидрата 2-метил-5-винилгидрина со стиролом и метилметакрилатом существенно отличаются от соответствующих характеристик для 2-метил-5-винилпиридида.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
1 VII 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey, C. G. Overberger, S. H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4221, 1953.
2. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2721, 1965.
3. Z. Izumi, H. Kiuchi, M. Watanabe, J. Polymer Sci., A3, 2965, 1965.
4. I. Uebficht, H. Hermann, Faserforsch. und Textiltechn., 16, 331, 1965.
5. В. Г. Каракозов, Р. К. Гавурина, В. С. Полонский, А. И. Смирнова, Высокомолек. соед., А10, 1343, 1968.
6. Ю. Д. Семчиков, А. В. Рябов, В. Н. Кашаева, Высокомолек. соед., Б10, 57, 1968.
7. I. N. Duling, Ch. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 84, 578, 1962.

УДК 678.01:53:678.675

### ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ВЫТЯЖКИ НА КРИСТАЛЛИЧНОСТЬ ВОЛОКОН ПОЛИАМИДОВ

*И. И. Новак, Д. М. Сахибгареева, Н. П. Куликова*

В работе [1] было установлено, что кристалличность волокон капрона при деформировании может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от ее начальной величины. При деформации мало закристаллизованного образца степень кристалличности увеличивается; у образца