

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Малегина, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, В. С. Воищев, А. П. Прядников, Высокомолек. соед., Б14, 476, 1972.
2. Н. Н. Соколов, В. В. Астахин, Т. С. Бебчук, А. П. Беляева, Н. П. Гашникова, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова, И. И. Кравцова, А. Д. Панина, В. А. Талыков, Т. А. Угарова, Вопросы электрической изоляции, труды ВЭИ, вып. 77, изд-во «Энергия», 1968.
3. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem., 55, 189, 1968.
4. L. E. Amborski, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 2, 179, 1963.
5. В. А. Талыков, Г. Е. Голубков, А. И. Иконникова, А. Я. Беляева, Высокомолек. соед., А11, 1303, 1969.
6. Т. И. Борисова, М. И. Бессонов, А. П. Рудаков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, изд-во «Наука», 1970, стр. 94.
7. Е. Г. Лурье, Л. Г. Казарян, Э. П. Участкина, В. В. Коврига, К. Н. Власова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., А13, 603, 1971.
8. Б. И. Сажин, Н. Г. Подосенова, Высокомолек. соед., 6, 137, 1964.
9. В. С. Воищев, Б. И. Михантьев, Б. И. Сажин, В. П. Шувалов, В. С. Якубович, Пласт. массы, 1972, № 8, 39.
10. Н. А. Адррова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полимины — новый класс термостойких полимеров, изд-во «Наука», 1968.
11. Сб. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, 1963.
12. А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн, И. Л. Котляревский, М. С. Шварцберг, В. Н. Андриевский, А. С. Занина, С. И. Шергина, Докл. АН СССР, 169, 111, 1966.
13. Н. Г. Анненкова, Б. М. Коварская, В. В. Гурьянова, М. Л. Доброхотова, Л. Н. Емельянова, Высокомолек. соед., Б13, 201, 1971.

УДК 541.64:547(424+82)

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГОМОЛОГОВ 2-ВИНИЛПИРИДИНА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ

*Л. Б. Зубакова, М. П. Осокина, В. В. Коршак,  
А. Б. Даванков, Н. И. Лысова, Е. Н. Яровенко*

Цель данной работы — определение констант относительной активности гомологов 2-винилпиридина с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ-3). В качестве пиридинсодержащих мономеров в работе использованы 2-винилпиридин (ВП), 4-метил-2-винилпиридин (МВП), 4,6-диметил-2-винилпиридин (ДМВП).

### Экспериментальная часть

Винилпиридины дважды перегоняли под вакуумом 10—12 мм; очищенные продукты имели  $n_D^{25}$ : ВП — 1,5490; МВП — 1,5420; ДМВП — 1,5450.

ТГМ-3 очищали от гидрохинона двукратным пропусканием его через колонку с безводной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В качестве инициатора был использован динитрил азоизомасляной кислоты (т. пл. 105—106°) в количестве 1 вес. %.

Для определения констант сополимеризации использовали метод блочной сополимеризации. Исходные смеси ВП и ТГМ-3 были взяты в следующих весовых соотношениях: 20 : 80; 30 : 70; 70 : 30; 80 : 20; 90 : 10.

Инициатор растворяли в ВП, а затем добавляли ТГМ-3; готовую смесь разливали в пробирки и нагревали при 70° до момента образования геля, после чего пробирки быстро охлаждали; степень превращения мономеров в сополимер составляла не более 5—12%.

Экстракцию образцов сополимеров проводили бензольно-метанольной смесью (1 : 1) в течение 40 час. По окончании экстракции образцы высушивали до постоянного веса в вакууме. По количеству азота в сополимерах определяли содержание винилпиридинов.

## Обсуждение результатов

Расчет констант сополимеризации ВП ( $r_1$ ) и ТГМ-3 ( $r_2$ ) проведен по уравнению Джоши и Капура [1] при допущении  $r_1 = 0,5r_2$ .

Результаты определения состава сополимеров представлены на рисунке.

Как видно, при сополимеризации винилпиридинов существует точка азеотропа, когда состав сополимера в течение всего процесса сополимеризации равен заданному составу мономерной смеси, т. е.  $m_2/M_2 = 1$ .

Константы относительной активности и оценка погрешностей для указанных пар мономеров рассчитаны по методу наименьших квадратов и представлены в таблице [2].

Константы относительной активности и оценка погрешностей для указанных пар мономеров рассчитаны по методу наименьших квадратов и представлены в таблице [2].

Поскольку значения произведения  $r_1 \cdot r_2 < 1$  во всех случаях, то можно констатировать наличие упорядоченной структуры в сополимерах. Активность мономеров в сополимеризации, судя по величинам  $1/r$ , понижается в ряду ДМВП > МВП > > ВП.

Наибольшая активность ДМВП, видимо, обусловлена сильно выраженным электронодонорным характером двух групп  $\text{CH}_3$ .

При сополимеризации мономеров, проявляющих большую склонность к чередованию, как это наблюдается в изучаемом случае, уравнение Гамметта не выполняется [3], и удобнее характеризовать реакционную способность мономеров и радикалов по величинам удельной активности  $Q$  и полярности  $e$  [4].

Кривые состава сополимеров ТГМ-3 ( $M_2$ ) с ВП (1), МВП (2) и ДМВП (3)

в изучаемом случае, уравнение Гамметта не выполняется [3], и удобнее характеризовать реакционную способность мономеров и радикалов по величинам удельной активности  $Q$  и полярности  $e$  [4].

Значения  $Q$  и  $e$ , имеющие приближенный характер, для производных винилпиридинина были вычислены по уравнениям

$$\ln Q_1 = \ln r_1 + \ln Q_2 + e_1^2 - e_1 \cdot e_2$$

$$\ln Q_1 = \ln Q_2 - \ln r_2 - e_2^2 + e_1 \cdot e_2$$

В качестве эталонного мономера служил ТГМ-3, для которого значения  $Q$  и  $e$  были рассчитаны на основании [5] и составили 1,46 и 0,71 соответственно.

Значения констант сополимеризации гомологов ВП с ТГМ-3

Мономер	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$	$1/r_1$
ВП	$0,405 \pm 0,03$	$0,91 \pm 0,25$	0,37	1,1	2,3
МВП	$0,204 \pm 0,019$	$0,607 \pm 0,162$	0,12	1,6	4,9
ДМВП	$0,19 \pm 0,067$	$0,449 \pm 0,179$	0,08	2,2	5,3

Ветственно. Результаты расчетов  $Q$  и  $e$  для винилпиридинов представлены ниже.

Мономер	ВП	МВП	ДМВП
$Q$	1,54	1,28	1,16
$e$	-0,26	-0,98	-0,90

Как видно, ВП и его производные обладают повышенной удельной активностью  $Q$ . Полученные результаты близки к значениям  $Q$  и  $e$  для ВП, опубликованным в [5].

Обращение ряда  $Q$  для мономеров ВП, МВП и ДМВП дает основание предполагать, что введение метильных групп создает сопряжение, которое стабилизирует двойную связь и уменьшает реакционную способность мономера. Но поскольку более активные мономеры дают более стабильные радикалы, то ряд значений  $1/r_1$  для указанных винилпиридинов имеет порядок, аналогичный ряду изменений  $1/r_2$ .

### Выводы

Определены значения констант сополимеризации гомологов 2-винилпиридина (ВП)  $r_1$  с триэтилентикольдиметакрилатом (ТГМ-3)  $r_2$ . Для ВП — ТГМ-3  $r_1 = 0,405 \pm 0,03$  и  $r_2 = 0,91 \pm 0,25$ ; для 4-метил-2-винилпиридин — ТГМ-3  $r_1 = 0,204 \pm 0,019$  и  $r_2 = 0,607 \pm 0,162$  и для 4,6-диметил-2-винилпиридин — ТГМ-3  $r_1 = 0,19 \pm 0,067$  и  $r_2 = 0,449 \pm 0,179$ .

Московский химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
5 VIII 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Joshi, S. Karig, J. Polymer Sci., 14, 508, 1954.
2. А. И. Езраиелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Роккин, Высокомолек. соед., A11, 1670, 1969.
3. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров, Алма-Ата, 1964, стр. 206, 208.
4. Т. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 83.
5. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, А. А. Гуров, Высокомолек. соед., 6, 237, 1964.

УДК 541.(64+15)

## РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВО ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЭЛАСТОМЕРАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ

*А. Б. Крюкова, А. С. Кузьминский, Н. С. Гилинская,  
Ф. А. Галил-Оглы, Г. А. Санкина*

Под действием ионизирующих излучений в высокомолекулярных соединениях одновременно протекают процессы деструкции главных молекулярных цепей и спшивания полимерных молекул поперечными связями с образованием геля [1–3].

Поведение фторсодержащих полимеров при радиационном воздействии различно. В противоположность политетрафторэтилену, который в значительной степени деструктируется при действии радиации, фторэластомеры, содержащие в мономерных звеньях атомы водорода, при облучении образуют пространственно-сплошную сетку. Хотя процесс спшивания и является преобладающим, в заметной степени происходит разрыв молекулярных цепей полимеров [4, 5].

В задачу настоящего исследования входило определение радиационно-химического выхода спшивания  $G_{\text{сп}}$  и деструкции  $G_d$  при  $\gamma$ -облучении фторсодержащих эластомеров на воздухе и в условиях изоляции от него.

Объектами исследования служил сополимер фтористого винилидена с трифторхлоратиленом (сополимер 1), с гексафтормопиленом (сополимер 2) и с перфторалкилвиниловым эфиrom (сополимер 3). Молекулярный вес полимеров — 200 000 — 400 000. Облучение проводили на источнике  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы