

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КВАТЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
В СИСТЕМЕ 4-ВИНИЛПИРИДИН — *n*-НИТРОБЕНЗИЛБРОМИД**

Кузяков Я. Ю., Сергеев В. Г., Луковкин Г. М.,
Кабанов В. А.

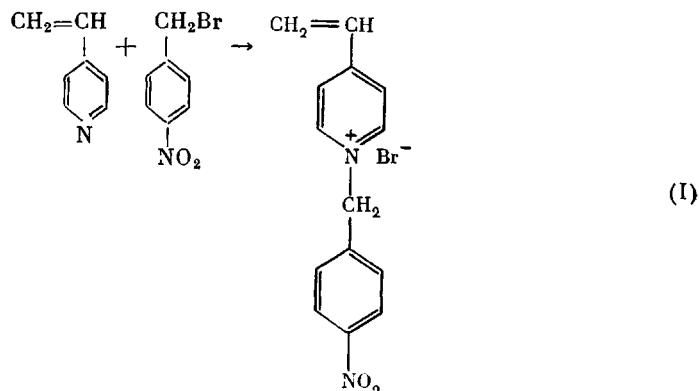
Ранее [1, 2] было показано, что при взаимодействии 4-винилпиридина (ВП) с галоидоалкилами в жидких средах протекает спонтанная цвяттерионная полимеризация. Предполагалось, что на первой стадии реакции образуется мономерная четвертичная соль, которая затем полимеризуется *in situ*. Получен ряд косвенных данных, подтверждающих предложенную постадийную схему, однако четкого разделения стадий кватернизации и последующего роста цепей до сих пор не наблюдали.

С целью разделения указанных стадий мы предприняли попытку осуществить реакцию между ВП и *n*-нитробензилбромидом (НББ) в области низких температур. Предварительно мы убедились, что продукт взаимодействия ВП с НББ, как и с другими галоидоалкилами, представляет собой исчерпывающе кватернизованный ПВП.

Исходную реакционную смесь получали путем вакуумной соконденсации (10^{-3} мм рт. ст.) реагентов на полированную поверхность медного блока, охлаждаемую до температуры кипения жидкого азота, в приборе, аналогичном описанному в работе [3]. При использовании такого метода на подложке образуется стеклообразный слой. Его толщину доводили до 5 мкм. За ходом реакции следили при последующем повышении температуры со скоростью 3 град/мин путем регистрации ИК-спектров отражения на приборе «Specord M-80».

ВП фирмы «Мерск» перегоняли при остаточном давлении 15 мм рт. ст., n_D^{25} 1,5524. НББ квалификации х. ч. дважды перекристаллизовывали.

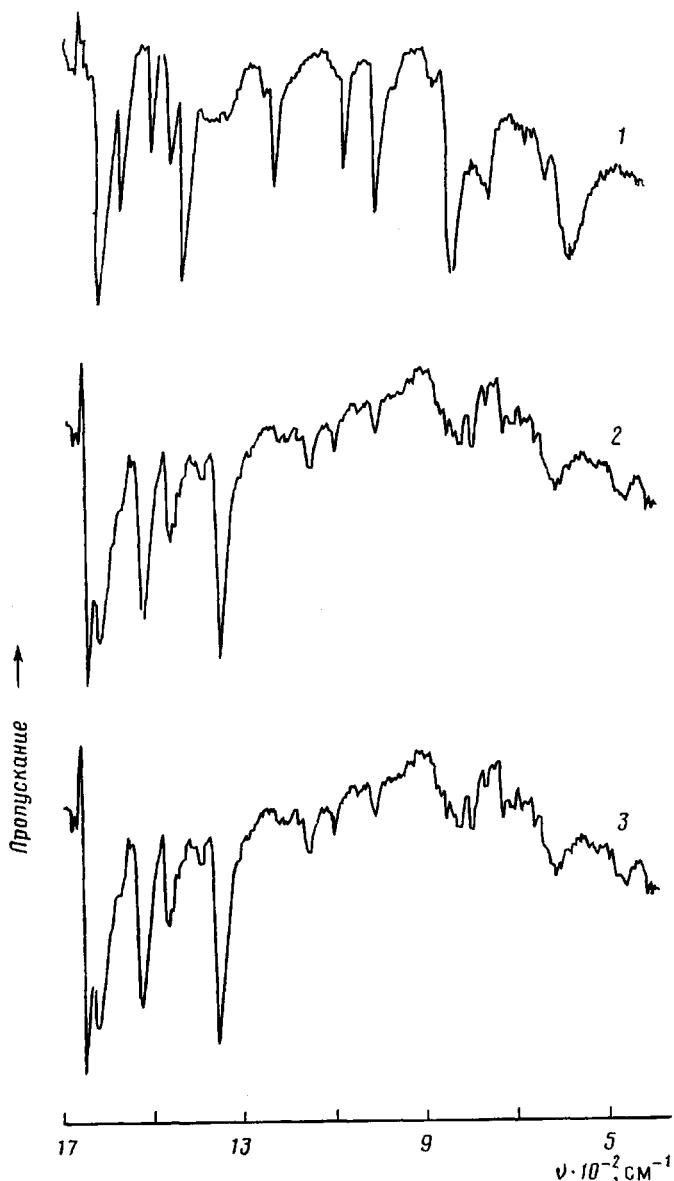
ИК-спектр исходной стеклообразной смеси представляет собой сумму ИК-спектров исходных веществ. Это свидетельствует о том, что при -196° ВП химически не взаимодействует с НББ. В области -90° происходит увеличение интенсивности полосы 1640 см^{-1} , обусловленное кватернизацией атома азота пиридинового кольца. Это свидетельствует о протекании реакции Меншуткина в системе ВП — НББ по схеме



Образующийся мономер, однако, не полимеризуется вплоть до температуры -30° , о чем свидетельствует постоянство оптической плотности полосы 926 см^{-1} , характеризующей внеплоскостные деформационные колебания C—H в группе $=\text{CH}_2$. Полимеризация протекает в температурном интервале $-30 - 0^\circ$. Об этом свидетельствует уменьшение оптической плотности полосы 926 см^{-1} в указанном температурном интервале.

Для идентификации полученного полимера был использован метод ИК-спектроскопии. Образцы представляли собой таблетки с KBr диаметром 3 см. В качестве модельных соединений были использованы заранее

приготовленные ПВП со степенями кватернизации 0, 25, 50, 75 и 100%. Градуировочный график строили по отношению оптических плотностей полос 1640 к 1600 см^{-1} (колебания углеродного скелета некватернизованного пиридинового кольца). На рисунке представлены ИК-спектры неква-

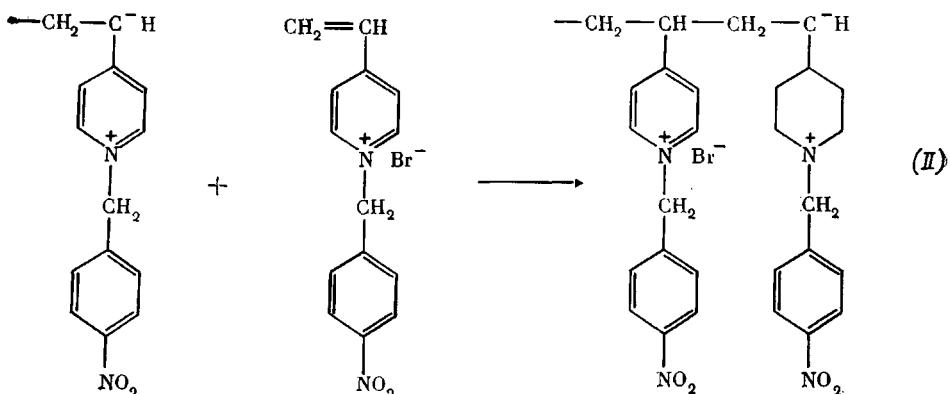


ИК-спектры некватернизованного ПВП (1), исчерпывающе кватернизованного *n*-нитробензилбромидом ПВП (2) и полученного полимера (3)

тернизованного и исчерпывающе кватернизованного ПВП, которые сопоставлены с ИК-спектром полимера, полученного в ходе низкотемпературной реакции. Идентичность двух последних ИК-спектров позволила сделать вывод о том, что в изученном нами низкотемпературном процессе в конечном счете также образуется исчерпывающе кватернизованный ПВП.

В соответствии со схемой (I) можно полагать, что в интервале тем-

ператур $-30-0^\circ$ протекает вторая стадия спонтанной реакции, включающей инициирование и дальнейший рост цепей



Таким образом, использованный нами метод позволил в одной системе **раздельно** осуществить реакцию Меншуткина и полимеризацию мономерного продукта этой реакции, т. е. получить прямое экспериментальное подтверждение реакционной схемы, предложенной в работе [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Кабанов В. А., Алиев К. В., Разводовский Е. Ф. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. № 4. С. 604.
2. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М., 1975. С. 158.
3. Сергеев В. Г., Барановский В. Ю., Луковкин Г. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 65.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
12.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.3

АТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ НЕОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

Козлов Г. В., Микитаев А. К.

Согласно кинетическим концепциям разрушения [1, 2], атермический процесс разрушения, у которого роль теплового движения атомов исключается, реализуется при температурах, близких к 0 К, или при больших скоростях нагружения (близких к звуковым). Однако в условиях ударных испытаний восьми неориентированных полимеров было обнаружено, что атермическое разрушение наблюдается при температурах, значительно выше 0 К (>200 К), и при скоростях нагружения на ~ 3 порядка ниже скорости звука. Зависимости напряжения разрушения σ_p от температуры испытаний T , иллюстрирующие переход к атермическому разрушению для четырех из исследуемых полимеров, приведены на рисунке.

В ударных испытаниях использованы промышленные полимеры: аморфно-кристаллические ПТФЭ, ПЭТФ, ПЭВП, ПП и аморфные — ПК, ПММА, ПС и ПВХ. Термостатирование образцов выполнено по методике