

УДК 541.64:542.952

**СИНТЕЗ ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ПЕРОКСИДНЫМИ И АНГИДРИДНЫМИ ГРУППАМИ**

*Курганский В. С., Пучин В. А., Воронов С. А.,
Токарев В. С.*

Сополимеризацией 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ина с малеиновым ангидридом или смеси последнего со стиролом получены новые гетерофункциональные полимеры и исследованы особенности этого процесса. Установлено, что синтез таких сополимеров подчиняется закономерностям ингибированной полимеризации вследствие активного участия пероксидного мономера в реакциях передачи и обрыва цепи. Впервые выведено уравнение скорости терполимеризации в присутствии пероксидных мономеров, которое удовлетворительно описывает процесс в широком интервале концентраций. По предложенному уравнению рассчитаны интегральные и дифференциальные составы бинарных и тройных ангидридсодержащих полипероксидов.

В предыдущих сообщениях обсуждены результаты сополимеризации непредельных пероксидов с функциональными мономерами с целью получения химически активных ПАВ [1], самоотверждающихся kleев [2] и др.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств новых гетерофункциональных полимеров на основе малеинового ангидрида, содержащих пероксидные группы [3].

В качестве пероксидного мономера использовали 5-*трет*-бутилперокси-5-метил-1-гексен-3-ин $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$, (ВЭП) [4], который после очистки имел содержание активного кислорода 8,70% (теор. 8,78%) d_4^{20} 0,867 (по лит. данным 0,867), n_D^{20} 1,4480 (по лит. данным 1,4484). Винильные мономеры — стирол и малеиновый ангидрид (МА) — очищали известными методами, их характеристики совпадали с литературными. В качестве передатчика цепи использовали *трет*-додецилмеркаптан (ДМ), который после очистки имел d_4^{20} 0,854 (по лит. данным 0,854), n_D^{20} 1,448 (по лит. данным 1,448).

Сополимеризацию проводили самоинициированно в ацетоне при 333 К и концентрации мономеров 4 кмоль/м³. Конверсию определяли дилатометрическим и гравиметрическим методами. Полученные сополимеры высаждали смесью гексана и петролейного эфира (1 : 1) и очищали переосаждением из ацетонового раствора. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа и потенциометрического титрования ангидридных групп. Характеристическую вязкость сополимеров измеряли при 298 К в ацетоне. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 в виде пленок из растворов на призме NaCl. ПМР-спектры записывали на приборе «Tesla BS-487B» с рабочей частотой 80 МГц.

Результаты бинарной сополимеризации МА с ВЭП представлены в табл. 1. Видно, что в результате сополимеризации образуются ангидридсодержащие полипероксиды (АПП) с определенным соотношением функци-

Таблица 1

**Сополимеризация ВЭП с МА
(Инициатор пероксид бензола ($3,2 \cdot 10^{-6}$ моль/м³))**

| Состав исходной смеси, мол. % | | Конверсия, мол. % | Время, ч | Состав сополимера, мол. % | | $[\eta] \cdot 10^3$, м ³ /кг |
|-------------------------------|----|-------------------|----------|---------------------------|------|--|
| ВЭП | МА | | | ВЭП | МА | |
| 30 | 70 | 60,8 | 13 | 48,8 | 51,2 | — |
| 50 | 50 | 55,7 | 13 | 58,0 | 42,0 | 43 |
| 60 | 40 | 54,9 | 13 | 59,9 | 40,1 | 11 |
| 70 | 30 | 46,6 | 13 | 68,7 | 31,3 | 10 |
| 80 | 20 | 38,2 | 13 | 70,0 | 30,0 | 9 |

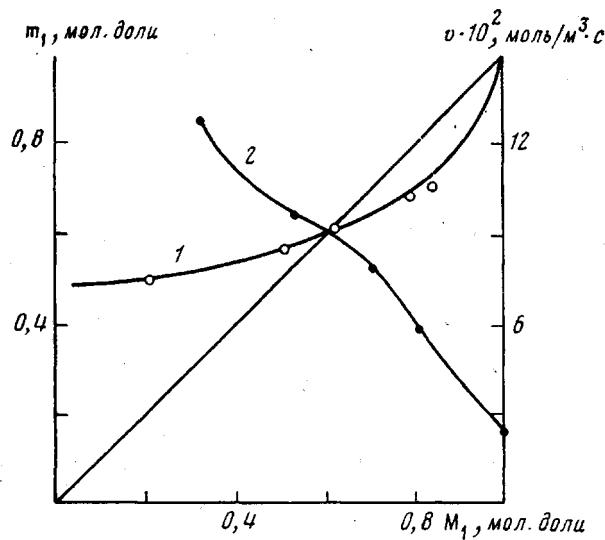


Рис. 1. Влияние концентрации ВЭП (M_1) на состав бинарных АПН (1) и скорость сополимеризации (2)

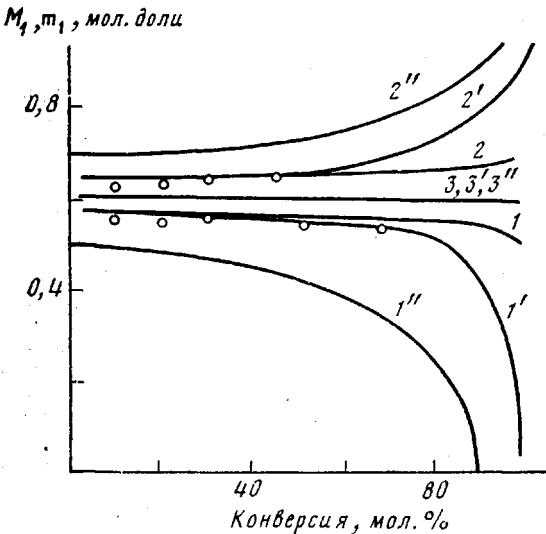


Рис. 2. Влияние конверсии на интегральный (1-3) и дифференциальный состав сополимера (1'-3'), а также на концентрацию ВЭП (1''-3'') при сополимеризации ВЭП с МА.
[M_1], мол. %: 1, 1', 1'' - 50; 2, 2', 2'' - 70; 3, 3', 3'' - 61

циональных групп. На основании данных табл. 1 определены константы сополимеризации по методу Майо и Льюиса с использованием уравнения состава в интегральной форме [5] ($r_{\text{ВЭП}}=0,36 \pm 0,12$, $r_{\text{МА}}=0,006 \pm 0,06$). С использованием полученных констант рассчитана диаграмма состава, приведенная на рис. 1. (кривая 1), в сопоставлении с экспериментальными значениями (точки на кривой).

Как видно из рис. 1 (кривая 1) и констант сополимеризации, ВЭП является более активным сомономером, а присоединение двух звеньев МА в макроцепи затруднено вследствие стерических и электронных эффектов. Это приводит при низких концентрациях ВЭП к образованию чередующихся сополимеров. На склонность системы к чередованию указывает также низкое значение произведения констант сополимеризации $r_{\text{ВЭП}} \cdot r_{\text{МА}}=0,022$.

Из рис. 1 (кривая 2) и табл. 1 видно также, что увеличение концентрации непрерывного пероксида в исходной смеси приводит к закономер-

ному понижению скорости процесса и характеристической вязкости образующихся сополимеров. Это обусловлено установленным нами ранее [6] участием пероксидной группы в реакциях передачи и обрыва цепи. Теоретическая кривая рассчитана по уравнению скорости ингибиции сополимеризации, предложенному в работе [6]. Видно, что теоретические значения и экспериментально определенные точки на кривой удовлетворительно совпадают при концентрации пероксидного мономера более 20 мол.%, ниже которой не соблюдается условие преимущественного обрыва реакционных центров в результате реакции передачи цепи.

С использованием полученных констант сополимеризации по методу, предложенному в работе [1], проведен расчет интегральных и дифференциальных составов образующихся АПП и составов мономерной смеси в зависимости от конверсии (рис. 2). Кроме того, в ходе сополимеризации определяли интегральные составы сополимеров, представленные точками на кривых 1 и 2 рис. 2. Видно, что экспериментально найденные и теоретически рассчитанные составы полипероксидов удовлетворительно совпадают. Это указывает на достоверность определенных констант сополимеризации и подчинение сополимеризации ВЭП с МА закономерностям статистического процесса вследствие незначительного расходования непредельного пероксида и сополимеров на его основе на побочные реакции: инициирование и передачу цепи.

Из рис. 2 (кривые 1 и 1') следует, что при концентрации ВЭП ниже азеотропной (61 мол.%) наблюдается обогащение сополимера его звенями на начальной стадии процесса, что приводит к исчерпыванию пероксидного мономера при конверсии 90% (кривая 1''). При концентрации ВЭП выше азеотропной (рис. 2, кривые 2 и 2') образующиеся АПП обеднены его звенями и поэтому происходит накопление непредельного пероксида в мономерной смеси (кривая 2''). Кроме того, вследствие склонности системы ВЭП – МА к чередующейся сополимеризации изменение концентрации первого от 50 до 70 мол.% приводит к образованию сополимеров, близких по составу к азеотропному. Вместе с тем из рис. 2 следует, что образующиеся АПП неоднородны по составу при любых соотношениях ВЭП : МА, кроме соответствующих азеотропному.

Рис. 1 (кривая 1) и 2 показывают также, что образование АПП с концентрацией звеньев пероксидного мономера менее 50 мол.% затруднено.

Таблица 2

Самонициируемая сополимеризация ВЭП – стирол – МА

| Состав исходной смеси, мол. % | | | Концентрация ДМ, моль/м ³ | Конверсия, мол. % | Скорость сополимеризации $v \cdot 10^2$, моль/м ³ ·с | | Состав сополимера, мол. % | | | $[\eta] \cdot 10^3$ | $[\eta]^{**} \cdot 10^3$ |
|-------------------------------|--------|----|--------------------------------------|-------------------|--|--------|---------------------------|--------|------|---------------------|--------------------------|
| ВЭП | стирол | МА | | | эксперимент | расчет | ВЭП | стирол | МА | | |
| 5 | 45 | 50 | 0 | 73,2 | 13,0 | 12,8 | 5,8 | 45,4 | 48,8 | 65,0 | 62,1 |
| 10 | 40 | 50 | 0 | 73,3 | 14,0 | 11,1 | 11,9 | 40,9 | 47,2 | 49,3 | 48,0 |
| 10 | 40 | 50 | 100 | 74,5 | 15,2 | – | 12,7 | 40,4 | 46,9 | 21,0 | 20,0 |
| 20 | 30 | 50 | 0 | 71,8 | 9,9 | 9,0 | 24,1 | 28,4 | 47,5 | 35,7 | 30,2 |
| 20 | 30 | 50 | 30 | 73,5 | 10,9 | – | 24,1 | 28,5 | 47,4 | 20,0 | 19,9 |
| 20 | 30 | 50 | 80 | 72,7 | 11,6 | – | 24,1 | 28,0 | 47,9 | 15,0 | 13,9 |
| 30 | 20 | 50 | 0 | 71,8 | 7,7 | 7,8 | 32,9 | 20,9 | 46,2 | 24,2 | 22,0 |
| 30 | 20 | 50 | 40 | 73,0 | 8,8 | – | 33,6 | 20,4 | 46,0 | 14,0 | 13,0 |
| 40 | 10 | 50 | 0 | 70,4 | 7,1 | 6,9 | 43,9 | 10,1 | 46,0 | – | 15,3 |
| 40 | 10 | 50 | 30 | 72,1 | 7,7 | – | 45,7 | 10,0 | 44,3 | – | 12,6 |
| 40 | 10 | 50 | 80 | 71,3 | 8,1 | – | 44,3 | 10,7 | 45,0 | – | 8,5 |
| 50 | 0 | 50 | 0 | 69,2 | 6,1 | 6,3 | 54,5 | 0 | 45,5 | 13,1 | 12,5 |
| 50 | 0 | 50 | 40 | 71,7 | 7,3 | – | 54,4 | 0 | 45,6 | 9,0 | 8,0 |
| 70 | 0 | 30 | 0 | 47,2 | 4,9 | 5,2 | 65,9 | 0 | 34,1 | 9,0 | – |

* Карбоксилодержащий полипероксид.

** Ангидридсодержащий полипероксид.

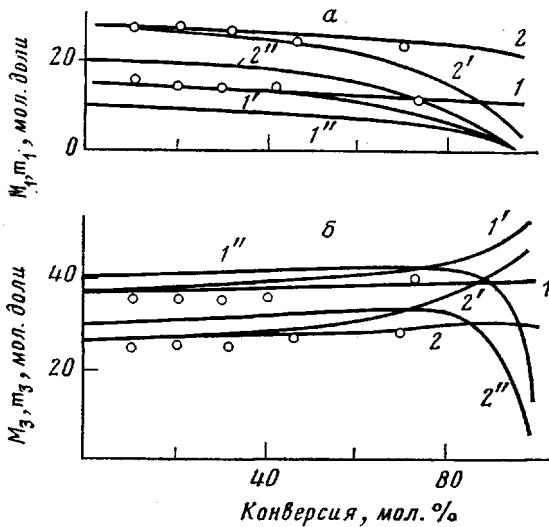


Рис. 3. Влияние конверсии на интегральный ($1, 2$) и дифференциальный ($1', 2'$) состав сополимера ($1'', 2''$), а также на концентрацию мономеров ($1'', 2''$) при сополимеризации ВЭП стирола и МА. ВЭП : стирол : МА = $10 : 40 : 50$ ($1, 1', 1''$) и $20 : 30 : 50$ ($2, 2', 2''$). a – ВЭП (M_1), b – стирол (M_3)

Регулирования содержания пероксидных групп в АПП можно достичь введением в систему третьего сомономера, например стирола.

Данные по самоинициируемой терполимеризации ВЭП, стирола и МА приведены в табл. 2. Видно, что введение стирола позволяет в широком интервале варьировать концентрацию пероксидных групп в АПП. Из сравнения составов мономерной смеси и образующихся терполимеров следует, что наиболее активным сомономером является ВЭП.

Для расчета интегральных и дифференциальных составов терполимеров ВЭП – МА – стирол использовали уравнение Алфрея – Голдфингера [5], преобразованное, как в работе [1], к виду, удобному для численного интегрирования, путем следующих подстановок

$$\begin{aligned} [M] &= [M_1] + [M_2] + [M_3] \quad [M]_0 = [M_1]_0 + [M_2]_0 + [M_3]_0 \\ [M] &= [M]_0(1-S) \quad d[M] = d[M_1] + d[M_2] + d[M_3] = -[M]_0 dS \end{aligned}$$

Тогда получим систему дифференциальных уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[M_1]}{dS} = -[M]_0 \frac{F_1([M_1], [M_2], S)}{\sum\limits_{i=1}^3 F_i([M_1], [M_2], S)} \\ \frac{d[M_2]}{dS} = -[M]_0 \frac{F_2([M_1], [M_2], S)}{\sum\limits_{i=1}^3 F_i([M_1], [M_2], S)}, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\text{где } F_1([M_1], [M_2], S) = [M_1] \left[\frac{[M_1]}{r_{21}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]}{r_{23}r_{31}} \right] \times$$

$$\times \left[[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]}{r_{13}} \right]$$

$$F_2([M_1], [M_2], S) = [M_2] \left[\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]}{r_{13}r_{32}} \right] \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]}{r_{23}} \right] \\
F_3([M_1], [M_2], S) = & [[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]] \left[\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \right. \\
& \left. + \frac{[M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2]}{r_{13}r_{23}} \right] \left[\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M]_0(1-S) - [M_1] - [M_2] \right]
\end{aligned}$$

($[M]_0$ и $[M]$ – начальная и текущая суммарные концентрации мономеров; $[M_1]_0$, $[M_2]_0$, $[M_3]_0$ и $[M_1]$, $[M_2]$, $[M_3]$ – начальные и текущие концентрации сомономеров соответственно; S – конверсия, мол. доли).

Систему (1) решали численным интегрированием по методу Эйлера с уточнением на ЭЦВМ. Для расчета использовали константы сополимеризации $r_{\text{ВЭП}}=1,56$ и $r_{\text{стирол}}=0,61$ [7]. Приведенные в работах [5, 8] константы сополимеризации для пары МА – стирол значительно различаются. Поэтому эти константы определяли методом подбора по данным табл. 2 с использованием уравнений (1) ($r_{\text{стирол}}=0,095$; $r_{\text{МА}}=0,01$).

Теоретические кривые зависимости интегральных и дифференциальных составов образующихся терполимеров и составов мономерной смеси изображены на рис. 3. Там же приведены экспериментальные значения соотношения звеньев в АПП (точки на кривых 1 и 2). Видно, что предложенные уравнения и выбранные константы сополимеризации удовлетворительно описывают составы АПП. Максимальное отклонение не превышает для концентраций ВЭП 1,52%, стирола – 1,92%, МА – 2,2 абс. %.

Из рис. 3 и табл. 2 следует, что наиболее активным сомономером является ВЭП. Терполимеры обогащены его звеньями при любой конверсии. Менее активным сомономером является МА, и его концентрация в сополимерах при всех степенях превращения меньше, чем в исходной смеси. Стирол – средний по активности мономер. На начальных стадиях процесса АПП обеднены его звеньями. Однако по мере расходования ВЭП стирол более активно присоединяется к растущей полимерной цепи. Образующиеся на глубокой стадии макромолекулы обогащены его звеньями (рис. 3, б, кривые 1' и 2').

Табл. 2 показывает, что, как и в случае бинарной сополимеризации, при терполимеризации увеличение концентрации ВЭП вызывает понижение скорости процесса. Представлялось интересным вывести уравнение скорости терполимеризации в присутствии пероксидных мономеров. При этом учитывали те же реакции, что и в работе [6]: инициирование, рост, передача, регенерация и обрыв цепи, протекающий в результате взаимодействия растущих макрорадикалов между собой и с вторичными радикалами. При этом предполагался преимущественный обрыв реакционных центров вследствие реакции передачи цепи. Тогда окончательно уравнение примет вид

$$\begin{aligned}
v = & \frac{v_a \left[M_1 \left(\frac{[M_1]}{r_{21}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{23}r_{31}} \right) \left([M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}} \right) + [M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{32}} \right) \right]}{[M_1] \left[C_{\pi 1} [M_1] \left(\frac{[M_1]}{r_{21}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{23}r_{31}} \right) + C_{\pi 2} [M_2] \left(\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{32}} \right) + \right.} \\
& \cdot \left(\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}} \right) + [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right) \left(\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3] \right) \Big] \\
& + C_{\pi 3} [M_3] \left(\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{23}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}} \right), \quad (2)
\end{aligned}$$

где v_a – скорость инициирования; $[M_1]$ – концентрация непредельного пероксида; $[M_2]$ и $[M_3]$ – концентрации винильных сомономеров; r_{12} , r_{23} , r_{31} , r_{32} , r_{13} , r_{21} – соответствующие константы сополимеризации; $C_{\pi 1}$, $C_{\pi 2}$, $C_{\pi 3}$ – константы, характеризующие передачу и обрыв цепи каждым типом растущего макрорадикала.

В случае самоинициирования

$$v_a = 2k_a [M_1], \quad (3)$$

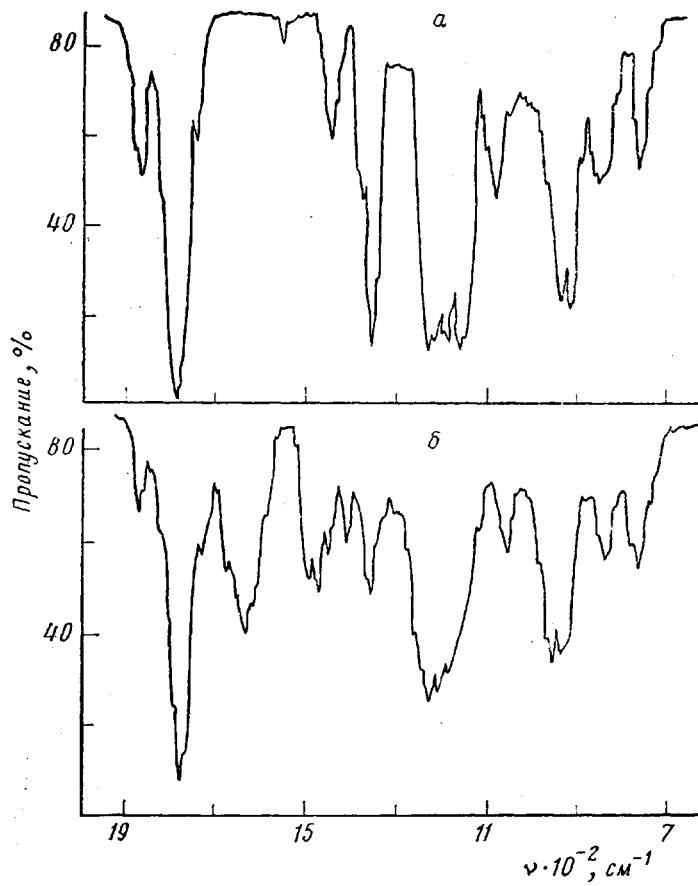


Рис. 4. ИК-спектры сополимеров: а – ВЭП – МА, б – ВЭП – стирол – МА

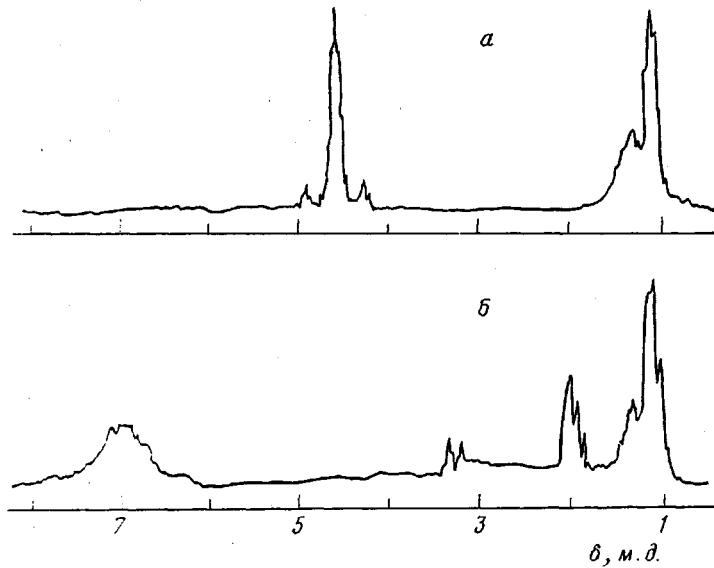


Рис. 5. ПМР-спектры сополимеров: а – ВЭП – МА в виде калиевой соли (растворитель D_2O), б – ВЭП – стирол – МА (растворитель дейтерированный ацетон)

где k_i — константа инициирования непредельным пероксидом предполагалась не зависящей от состава мономерной смеси.

Для расчетов использовали константы, определенные нами ранее [6]: $C_{n1}=0,0178$; $C_{n2}=0,309$; $C_{n3}=0,0289$; $k_i=5,5 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$.

Теоретические значения скоростей теркополимеризации в сравнении с экспериментальными приведены в табл. 2. Видно, что предложенное уравнение (2) хорошо описывает процесс при концентрации ВЭП не менее 20 мол. %, т. е. при выполнении условия преимущественного обрыва реакционных центров на молекулах пероксидного мономера вследствие реакции радикально-индуцированного распада и образования малоактивных вторичных радикалов.

Таблица 3
Зависимость характеристической вязкости сополимеров от конверсии

| Состав исходной смеси, мол. % | | | Конверсия, мол. % | $[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$ | Состав исходной смеси, мол. % | | Конверсия, мол. % | $[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$ |
|-------------------------------|--------|----|-------------------|---|-------------------------------|----|-------------------|---|
| ВЭП | стирол | МА | | | ВЭП | МА | | |
| 10 | 40 | 50 | 11,7 | 38,0 | 50 | 50 | 11,8 | 12,8 |
| | | | 20,8 | 39,1 | | | 21,8 | 13,4 |
| | | | 30,8 | 42,2 | | | 31,8 | 12,0 |
| | | | 41,9 | 44,1 | | | 52,7 | 12,9 |
| | | | 73,3 | 49,3 | | | 69,4 | 13,1 |
| 20 | 30 | 50 | 11,1 | 36,0 | 70 | 30 | 12,6 | 8,9 |
| | | | 21,3 | 35,7 | | | 21,9 | 8,2 |
| | | | 31,9 | 35,8 | | | 31,8 | 9,2 |
| | | | 46,4 | 35,1 | | | 46,9 | 9,0 |
| | | | 71,8 | 35,7 | | | | |

Увеличение концентрации ВЭП в мономерной смеси одновременно приводит к повышению скорости инициирования, определяемой уравнением (3). Возрастание скорости инициирования и обрыва цепи через непредельный пероксид сказывается на понижении $[\eta]$ АПП (табл. 2).

Изучение влияния степени превращения на значение $[\eta]$ теркополимеров показало (табл. 3), что при концентрации $[\text{ВЭП}] \geq 20$ мол. % ММ их не зависит от конверсии. При более низких концентрациях пероксидного мономера наблюдается увеличение $[\eta]$ полипероксидов в ходе процесса. Такое его влияние можно объяснить тем, что при высоких концентрациях ВЭП обрыв цепи осуществляется, как показано выше, преимущественно за счет реакции передачи цепи. Кроме того, как следует из рис. 3, а (кривая 2''), он присутствует в системе до глубоких степеней превращения, и реакции инициирования и передачи цепи, по-видимому, протекают с участием в основном мономерного пероксида. Понижение исходной концентрации непредельного пероксида приводит к уменьшению скоростей инициирования и передачи цепи на последний. Одновременно возрастает вероятность участия в этих реакциях пероксидных групп АПП и вероятность образования разветвленных сополимеров.

Для получения полимергомологов АПП, обладающих одинаковым составом, но различающихся по величине ММ, вводили дополнительный передатчик цепи — ДМ, который эффективно понижает значение $[\eta]$ тернополимеров (табл. 2). Вместе с тем присутствие ДМ в системе увеличивает скорость сополимеризации. Это, по-видимому, обусловлено образованием в результате передачи цепи на него более активных типильных радикалов.

При взаимодействии АПП с водой происходит раскрытие ангидридных групп до карбоксильных, что сказывается на вязкости растворов полипероксидов (табл. 2). Видно, что тернополимеры с карбоксильными группами обладают повышенной величиной $[\eta]$ вследствие образования межмолекулярных водородных связей.

Структура полученных полипероксидов подтверждена ИК- и ПМР-спектроскопией. Из рис. 4 видно, что полосы поглощения, характерные для функциональных групп исходных мономеров, проявляются в спектрах полученных АПП: 1730 ($\nu_{C=O}$) и 850 см^{-1} (ν_{O-O}). В спектrogramмах тер-

полимеров наблюдаются также полосы поглощения в области 1600 и 1490 см⁻¹, которые следует отнести к валентным колебаниям двойных связей ароматических ядер.

Сравнение ПМР-спектров (рис. 5) бинарных и тройных АПП показывает, что мультиплет в области 7,0 м.д. относится к сигналам протонов бензольного кольца звеньев стирола, так как для первых он отсутствует. В обоих спектрах наблюдаются сигналы в области 1,2 и 1,4 м.д., которые принадлежат метильным протонам звеньев пероксидного мономера [9]. В спектрах не обнаружено сигналов протонов основной полимерной цепи, очевидно, вследствие их наложения на сигналы метильных протонов. Сигналы в области 4,6, 3,25 и 9,0 м. д. принадлежат протонам недейтерированных молекул растворителей.

Синтезированные АПП растворимы в полярных органических растворителях — ацетоне, диоксане и др.

Такие сополимеры являются новым типом полиреакционноспособных соединений, которые могут одновременно реагировать по ионному и радикальному механизмам и поэтому представляют определенный практический интерес в качестве компонентов композиционных материалов, самоструктурирующихся kleев. Кроме того, при обработке их щелочами образуются водорастворимые полипероксиды, способные стабилизировать водные дисперсии полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воронов С. А., Пучин В. А., Токарев В. С., Курганский В. С. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 881.
2. Воронов С. А., Шмурак И. Л., Пучин В. А., Ластухин Ю. А., Токарев В. С., Киселев Е. М. Докл. АН УССР, 1981, № 1, с. 50.
3. Воронов С. А., Пучин В. А., Токарев В. С., Ластухин Ю. А. А. с. 454217 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1974, № 47, с. 46.
4. Виленская М. Р., Караваев Д. С., Сорокин Е. И., Петровская Г. А., Пучин В. А. Хим. пром-сть, 1979, № 7, с. 15.
5. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 616 с.
6. Пучин В. А., Воронов С. А., Токарев В. С., Ластухин Ю. А. Докл. АН УССР, 1979, № 10, с. 828.
7. Воронов С. А., Пучин В. А., Токарев В. С., Ластухин Ю. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 18.
8. Borsig E., Hlubocka D., Romanova A. Acta Polymerica, 1980, v. 31, № 7, p. 407.
9. Воронов С. А., Пучин В. А., Ластухин Ю. А., Токарев В. С. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. Черкассы, Деп. № 2893-79.

Львовский политехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
1.XII.1981

SYNTHESIS OF HETEROFUNCTIONAL POLYMERS WITH PEROXIDE AND ANHYDRIDE GROUPS

Kurganskii V. S., Puchin V. A., Voronov S. A., Tokarev V. S.

Summary

The new heterofunctional polymers have been synthesized by copolymerization of 5-*tert*-butyldperoxy-5-methyl-1-hexene-3-ine with maleic anhydride and its mixture with styrene. The features of this process were studied. The synthesis of these copolymers was found to obey the regularities of inhibited polymerization as a result of active participation of peroxide monomer in reactions of chain transfer and termination. The equation for the rate of terpolymerization in the presence of peroxide monomers was derived describing the process satisfactory in the wide range of concentrations. Following this equation the integral and differential compositions of binary and triple anhydride-containing polyperoxides were calculated.