

звано морфологическими изменениями в полимере при нагревании, в частности увеличением размеров кластеров [5].

Таким образом, метод ИК-спектроскопии оказывается удобным и эффективным для исследования физико-химических превращений (в том числе процессов деструкции) в модифицированных слоях в перфторированных ионнообменных мембранах, а также может быть использован для отработки условий эксплуатации и выбора наиболее оптимальных режимов проведения процесса получения каустической соды при электролизе поваренной соли.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гладких С. Н., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф., Базов В. П., Тимофеев С. В. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 2.
2. Богоявцева Л. П., Шифрина Р. Р., Попков Ю. М., Дрейман Н. А., Тимашев С. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 4, с. 262.
3. Heitner-Wirquin C. Polymer, 1979, v. 20, № 3, p. 371.
4. Гладких С. Н., Тимашев С. Ф., Попков Ю. М., Дрейман Н. А. Ж. физ. химии, 1983, т. 57, № 6, с. 918.
5. Gutler S. C. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 330.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23.IX.1982

УДК 541.64:547.462.3

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛАЦЕТАТА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

*Абрамян Р. К., Голубкова Е. В.*

Исследование механизма и кинетики сополимеризации в системах, содержащих ионогенные мономеры, позволяет направленно вести синтез полиэлектролитов, имеющих определенный набор структурных элементов, с учетом специфического взаимодействия между мономерами [1]. Нами была исследована сополимеризация винилацетата (ВА) с малеиновым ангидридом (МА) и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ), значительно отличающихся по своим донорно-акцепторным свойствам.

Сополимеризацию ВА с ДМАЭМ и МА проводили при суммарной концентрации мономеров 2 моль/л соответственно в изопропиловом спирте и диоксане в токе азота. Инициатором служил ДАК при концентрации в реакционной смеси 0,0132 моль/л. Температуру реакционной массы поддерживали постоянной с помощью ультратермостата. В течение синтеза периодически с помощью шприца проводили отбор проб, и полученный сополимер осаждали гексаном. После двойного переосаждения сополимеры сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы, гравиметрически определяли конверсию и рассчитывали состав сополимера из данных потенциометрического титрования. Исходные мономеры и растворители очищали вакуумной ректификацией. МА очищали перекристаллизацией из хлороформа, ДАК – из этилового спирта. Степень чистоты мономеров после перегонки и перекристаллизации оценивали с помощью хроматографа ЛХМ-72.

Исследование сополимеризации ВА с МА и ДМАЭМ показало, что кинетические характеристики процессов во многом идентичны, причем в обоих случаях происходит образование сополимеров с явно выраженным чередованием элементарных звеньев. Как скорость процесса, так и соотношение между дифференциальным и интегральным составами образующих-

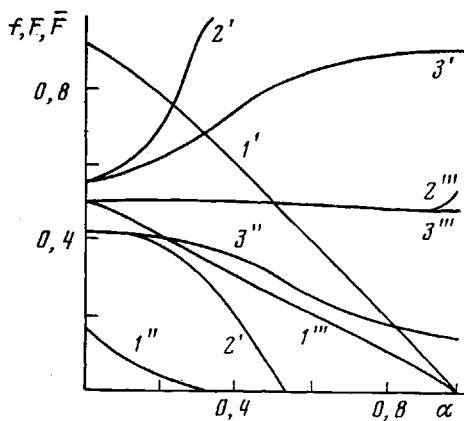


Рис. 1

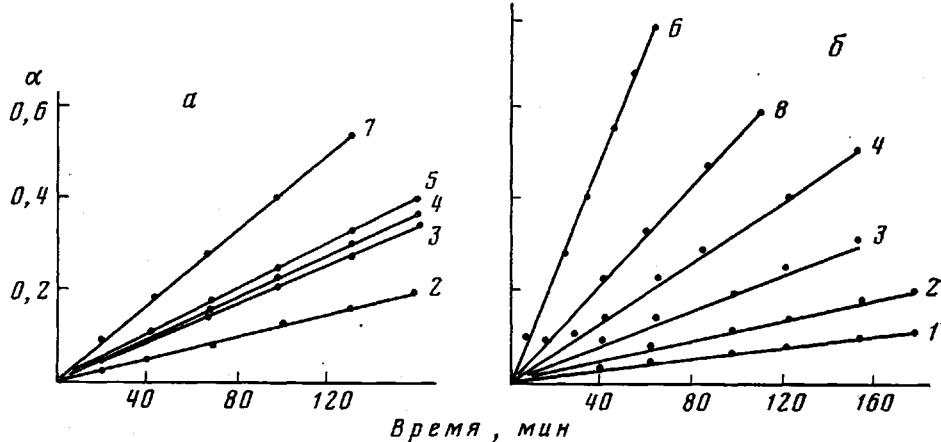


Рис. 2

ся сополимеров во многом зависят от состава исходной смеси мономеров. Зависимость дифференциального и интегрального составов сополимера от конверсии (рис. 1) показывает, что наибольшее их соответствие наблюдается при приближении исходных мольных соотношений мономеров к эквимольному. Это справедливо как в случае сополимеризации ВА с ДМАЭМ, так и при сополимеризации ВА с МА. В обоих случаях зависимость конверсии мономеров от времени (рис. 2) линейна, причем в зависимости от исходного мольного соотношения мономеров такой характер сохраняется до весьма значительных конверсий. Скорость сополимеризации (табл. 1) монотонно убывает с увеличением содержания ВА в исходной смеси мономеров. Расчет скорости по данным калориметрических измерений при использовании микрокалориметра ДАК-1 подтвердил корректность приведенных значений. Так, величина скорости сополимеризации для эквимольного соотношения ВА и ДМАЭМ составила  $0,082 \cdot 10^{-3}$  моль/л·с, что хорошо согласуется с данными табл. 1. Тепловой эффект этой реакции 81 920 Дж/моль.

На основе метода подобранный кривой на ЭВМ был сделан расчет констант сополимеризации для исследуемых пар мономеров. Параллельно константы были рассчитаны по полуэмпирической схеме  $Q - e$  [2] (табл. 2). Полученные экспериментально значения констант не совпадают с рассчитанными по схеме Прайса. Эти отклонения не могут быть объяснены лишь приближенностью расчетов по этой схеме. По всей вероятности, на величину констант, описывающих брутто-процесс, оказывает влияние комплек-

Рис. 1. Зависимость состава мономерной смеси  $f$  ( $1'-1'''$ ), дифференциального  $F$  ( $2'-2'''$ ) и интегрального  $\bar{F}$  ( $3'-3'''$ ) составов сополимеров ВА и ДМАЭМ от конверсии. Исходное мольное соотношение мономеров 0,90:0,10 ( $1'-3'$ ); 0,45:0,85 ( $1''-3''$ ) и 0,50:0,50 ( $1'''-3'''$ )

Рис. 2. Зависимость конверсии мономеров от времени для различных исходных мольных соотношений мономеров. Сополимеризация ВА с МА в диоксане ( $60 \pm 0,5^\circ$ ) (а) и ВА с ДМАЭМ в изопропиловом спирте ( $70 \pm 0,5^\circ$ ) (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1

Таблица 1

## Скорость сополимеризации при различных исходных мольных соотношениях мономеров

Образец, №	ВА : МА	$w \cdot 10^3$ , моль/л·с	ВА : ДМАЭМ	$w \cdot 10^3$ , моль/л·с
1			0,90 : 0,10	0,023±0,001
2	0,80 : 0,20	0,043±0,009	0,80 : 0,20	0,041±0,006
3	0,60 : 0,40	0,053±0,004	0,60 : 0,40	0,075±0,002
4	0,50 : 0,50	0,073±0,01	0,50 : 0,50	0,099±0,005
5	0,40 : 0,60	0,093±0,018	—	—
6	—	—	0,25 : 0,75	0,360±0,072
7	0,20 : 0,80	0,130±0,009	—	—
8	—	—	0,15 : 0,85	0,170±0,004

Таблица 2

## Константы сополимеризации ВА с МА и ДМАЭМ

Система мономеров	$r_1$		$r_2$	
	эксперимент	по схеме Q — e	эксперимент	по схеме Q — e
ВА — МА	0,2755±0,0634	0,0656	0,0031±0,0001	0,0034
ВА — ДМАЭМ	0,0301±0,0001	0,0328	0,0576±0,0001	18,91000

сообразование, возможность которого определяется строением исходных мономеров и реализуется в случае сополимеризации ВА с МА образованием устойчивых молекулярных комплексов с равновесной константой образования  $6 \cdot 10^{-2}$  л/моль [3]. В то же время имеющиеся экспериментальные данные не позволяют отдать предпочтение ни одной из предложенных схем [4], связанных с комплексообразованием, для следующей сополимеризации исследуемых систем мономеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиев Д. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 6, с. 1324.
2. Алфрей Т. А., Борер Дж., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953. 265 с.
3. Шантарович П. С., Сосновская Л. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 2, с. 358.
4. Кузнецов А. А., Новиков С. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 10, с. 2390.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
20.X.1982

УДК 541.64:547.1'128

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ  
ПОЛИСИЛОКСАН — ПОЛИКАРБОНАТНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ  
«КАРБОСИЛ»**

**Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н.,  
Макарова Л. В., Эльцефон Б. С.**

Широкий спектр полезных свойств блок-сополимеров, содержащих ортосилоксановые фрагменты в макроцепи, обусловил возможность их различного применения [1], в частности, в медицине [2] и привлек большое внимание исследователей.