

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПЕРЭФИРНЫМИ МОНОМЕРАМИ

*B. A. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов,  
M. C. Британ*

Одним из перспективных методов модификации природных и синтетических полимеров является использование перекисных групп.

В ряде работ было показано, что перекисные группы можно вводить в исходные полимеры предварительным их окислением [1, 2] или озонированием [3—7] и на их основе получать блок- и привитые сополимеры. В работе Догадкина с сотр. [8] метод озонирования применялся также для получения модифицированных полимеров на основе отработанных вулканизированных резин.

В настоящей работе поставлена задача исследовать сополимеризацию некоторых перэфирных мономеров со стиролом и метилметакрилатом в массе с целью получения модифицированных полимеров.

Перэфирные мономеры синтезировали по известному методу [9]; они имели следующие характеристики: перакрилат третичного бутила (I) с содержанием активного кислорода 11,1% (теоретич. 11,1%); перакрилат третичного амила (II) с содержанием активного кислорода 7,0% (теоретич. 10,1%); перакрилат диметилэтинилметила (III) с содержанием активного кислорода 10,4% (теоретич. 10,4%); перакрилат *n*-нитрокумамила (IV) с содержанием активного кислорода 6,1% (теоретич. 6,37%) и перметакрилат третичного бутила (V) с содержанием активного кислорода 10,0% (теоретич. 10,12%).

Сополимеризацию изучали в дилатометрах при разных соотношениях мономеров. Молекулярный вес сополимеров определяли вискозиметрически [10], а активный кислород в исходных перэфирных мономерах контролировали иодометрически [11].

### Результаты исследования и их обсуждение

Насыщенные полиолефины (полистирол, полиэтилен и др.) в отличие от каучукоподобных полимеров не содержат в макромолекулах двойных связей и обладают пониженной реакционной способностью. Для повышения реакционной способности полиолефинов активные центры в макромолекулах создаются искусственно путем окисления, озонирования и другими методами. Однако такой метод активации насыщенных полимеров имеет ряд недостатков, прежде всего связанных с термическим распадом полимерных перекисей во время окисления или озонирования (70—80°), приводящим к вторичным реакциям, вызывающим деструкцию и структурирование полимеров.

Кроме того, по этому методу трудно осуществить регулярность введения активных центров в макромолекулу, а следовательно, прививка протекает неравномерно по массе полимера. Более простым и удобным методом является предварительное введение перекисных групп в боковые цепи макромолекул сополимеризацией перекисных мономеров с винильными.

Этот метод активации насыщенных полимеров имеет ряд преимуществ, связанных также с дозировкой перекисного мономера и получением пероксидатных сополимеров с заданной частотой перекисных групп в цепях макромолекул.

С другой стороны, перекисные группы могут помещаться в боковых цепях на разном удалении от основной макромолекулы, и в определенных

пределах можно варьировать термическую устойчивость таких активных сополимеров в зависимости от природы и типа перекисного мономера.

Результаты исследований сополимеризации перэфирных мономеров с винильными приведены на рисунке и в таблице.

Из рисунка видно, что перакрилатные мономеры I—IV сополимеризуются со стиролом примерно по уравнению нулевого порядка, и, как это было показано в другой работе [12], они являются самоинициирующими мономерами. Сополимеризация V, как видно, протекает по экспоненциальному закону в связи с тем, что его полимер [13] термически менее устойчив, чем мономер, и по мере его накопления ускоряется реакция инициирования.

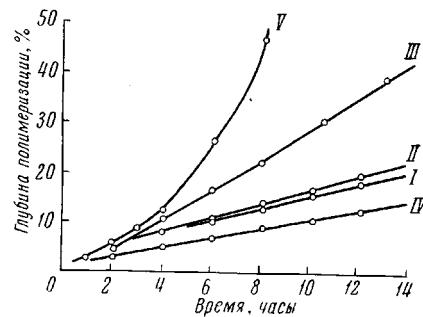
Наряду с этим, как показывают данные, приведенные в таблице, сополимеризация перакрилатных мономеров I, II и IV со стиролом в пределах содержания их в смеси от 1 до 10% протекает почти с одинаковой скоростью, не следуя пропорциональности корня квадратного из концентрации инициатора (перэфира). Видимо, это связано с тем, что при повышенном содержании перэфирного мономера в смеси резко возрастает обрыв растущих цепей как по рекомбинационному механизму, так и за счет взаимодействия первичных радикалов и макрорадикалов с нераспавшимися молекулами перекисного мономера. Действительно, данные таблицы показывают, что при повышении концентрации перекисного мономера в смеси характеристическая вязкость и молекулярный вес сополимеров стирола сильно понижаются. Эти результаты находятся в согласии также с полимеризацией чистого I (см. таблицу).

Характерной особенностью перэфирного мономера I является то, что благодаря наличию в молекуле двух реакционных центров — перекисной и двойной  $\text{C}=\text{C}$  связей инициирование его в массе протекает самоиндуцированно [13]; вовлечением в реакцию указанных связей в системе повышается концентрация свободных радикалов, а это значительно ускоряет полимеризацию и одновременно усиливает обрыв по рекомбинационному механизму, что связано с образованием полимеров низкого молекулярного веса (11 000—13 000).

Из сопоставления полученных данных о скорости сополимеризации перакрилатных мономеров и V видно, что скорость сополимеризации с последним возрастает с увеличением содержания его в смеси в силу указанной выше меньшей термической устойчивости его полимера, и с этим перэфиrom образуется полистирол низкого молекулярного веса.

Интересно, что сополимеризация перекисного акрилата I с неперекисным — метилметакрилатом (ММА) протекает по сравнению со стиролом (см. таблицу) со значительно большей скоростью; последняя увеличивается с повышением концентрации перэфирного мономера в смеси, что, очевидно, связано с наложением гель-эффекта. Характерным для данной пары мономеров является то, что возрастание скорости сополимеризации сопровождается образованием полиперакрилатов высокого молекулярного веса.

Полученные пероксидатные полимеры характеризовали по содержанию активного кислорода и коэффициенту полимеризации. Очистку их



Скорость сополимеризации мономеров I—V со стиролом при 50° и концентрации 5 мол. %. Номера кривых соответствуют номерам перэфиров

**Характеристика сополимеризации перэфиров и их полимеров**

Состав смеси	Температура, °C	Содержание перэфира в смеси, мол. %	Скорость полимеризации, %/час	Глубина полимеризации, %	Характеристическая вязкость $[\eta]$ , дл/г	Мол. вес	Активный кислород, %	
							в исходной смеси	найдено в полимере
I	40	100	2,3	50,0	0,094	13 700	11,1	9,63
	50	100	5,0	48,0	0,082	11 100		9,95
	40	1	0,4	26,7	0,712	168 000	0,04	--
		2	0,5	38,8	0,428	83 000	0,08	0,08
		5	0,55	42,5	0,203	29 400	0,19	0,15
		10	0,55	41,9	0,139	17 400	0,37	0,29
	50	1	1,0	41,1	0,610	135 000	0,04	--
		2	1,1	42,2	0,403	76 300	0,08	0,07
		5	1,5	42,0	0,238	36 700	0,19	0,14
		10	1,25	42,6	0,143	18 000	0,37	0,29
Стирол + I	60	2	3,1	45,8	0,406	77 000	0,08	0,06
		5	4,1	41,1	0,183	25 500	0,19	0,14
		10	3,8	37,7	0,126	10 200	0,37	0,26
	50	1	1,0	40,8	0,530	111 000	--	--
		2	1,2	42,0	0,405	77 000	--	--
		5	1,6	43,7	0,205	29 800	--	--
Стирол + II	50	10	1,4	41,8	0,125	15 000	--	--
		2	1,99	40,0	0,180	24 980	--	--
		5	3,3	39,2	0,088	9 300	--	--
		10	4,45	39,0	0,058	5 200	--	--
Стирол + III	50	1	0,75	37,1	0,145	18 000	--	--
		2	0,8	39,9	0,101	11 000	--	--
		5	0,9	43,0	0,055	4 800	--	--
Стирол + IV	50	1	3,0	49,0	0,247	39 000	--	--
		2	4,4	48,9	0,150	19 000	--	--
		5	5,8	46,5	0,092	9 800	--	--
ММА + I	40	1	6,8	27,3	0,984	762 800	--	--
		2	11,7	23,4	1,250	1074 000	--	--
		5	18,7	37,4	0,602	376 700	--	--
		10	5,3	26,7	0,287	131 200	--	--

производили двукратным переосаждением (растворитель бензол, осадитель метанол), а отдельные образцы дополнительно подвергали экстракции метанолом в аппарате Сокслета в течение 6 час. и затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

Активный кислород определяли, по следующей вновь разработанной методике: навеску (0,5 г) пероксидатного сополимера растворяли в 75 мл бензола и к раствору добавляли 3 мл ледяной уксусной кислоты. Затем сосуд с раствором тщательно продували азотом или  $\text{CO}_2$  и к смеси добавляли 3 мл метанольного 5%-ного раствора иодистого калия и содержимое подогревали на водяной бане до 30—35° в темноте и при перемешивании. Важно, чтобы раствор оставался все время гомогенным. Гидроперекись, выделившаяся вследствие переэтерификации, определяли иодометрическим методом [11]. Точность определения активного кислорода в сополимерах составляла  $\pm 7\%$ .

Результаты определения активного кислорода в полимерах приведены в таблице.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что полимеризация чистого I протекает с частичной потерей активного кислорода (10—12%). При сополимеризации этого же перэфирного мономера активный кислород теряется по сравнению с содержащимся в исходной смеси мономеров приблизительно на 10—12%. Потеря активного кислорода, очевидно, свя-

зана с расходом перекисного мономера на инициирование реакции полимеризации, а также связана с неэффективным термическим, в том числе и индуцированным, распадом.

Интересной особенностью перекисных полимеров является то, что при их нагревании образуются структурированные полимеры в результате распада перекисных групп и рекомбинации макрорадикалов. Так, исходный полимер мономера I имел характеристическую вязкость 0,152; при нагревании его при 90° через 2 часа она повысилась до 0,165, через 4 часа — 0,269, а через 6 час. образовался нерастворимый полимер трехмерной структуры. В случае сополимера стирола I (5%) характеристическая вязкость изменялась следующим образом: исходный сополимер — 0,202, через 6 час. нагревания — 0,432, а через 12 час.— 0,539.

Таким образом, полученные данные показывают, что при нагревании пероксидатных полимеров можно получать модифицированные полимеры.

## Выводы

1. Исследована сополимеризация в массе перакрилатов третичного бутила, третичного амила, диметилэтинилметила, *n*-нитрокумила и перметакрилата третичного бутила со стиролом и метилметакрилатом.

2. Установлено, что перакрилаты сополимеризуются с винильными мономерами и образуют активные пероксидатные сополимеры.

3. Показано, что при нагревании перекисных полимеров они склонны образовывать структурированные полимеры.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию  
31 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mark, Angew. Chem., 67, 53, 1955.
2. B. J. Hetz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
3. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Докл. АН СССР, 122, 609, 1958.
4. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 1100, 1959; 2, 1575, 1960.
5. В. А. Каargin, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., 1, 114, 1959.
6. В. А. Каargin, Х. У. Усманов, Б. И. Айходжаев, Высокомолек. соед., 1, 149, 1959.
7. З. А. Роговин, Полимеры, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1965, стр. 197.
8. Б. А. Догадкин, И. И. Тугов, И. А. Туторский, В. С. Альтзицер, Л. С. Крохина, В. А. Шершнев, Высокомолек. соед., 3, 729, 1961.
9. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, 163, 1181, 1965.
10. А. И. Шатеншней, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
11. L. S. Silberg, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 285, 1958.
12. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
13. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, О. Е. Бойсан, Докл. АН УССР, 7, 920, 1964; Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.