

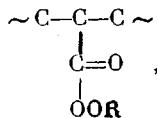
УДК 66.095.26-13:678.744

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ В ЭМУЛЬСИЯХ**

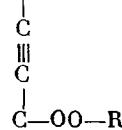
***B. A. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов,  
M. C. Британ***

Перекиснофункциональные полимеры в настоящее время получаются в большинстве случаев окислением готовых полимеров [1—4] или вулканизатов [5] в твердой фазе или растворах. Такого же типа активные полимеры синтезируются и взаимодействием хлорангидридных полимеров с алкилгидроперекисями или их солями [6], а также и другими методами [7].

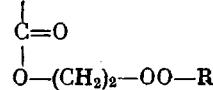
Ранее нами было показано [8—11], что перекиснофункциональные полимеры могут быть синтезированы и прямой сополимеризацией (в блоке) перекисных мономеров с неперекисными. Предложенный метод выгодно отличается от вышеупомянутых тем, что позволяет более равномерно распределять перекисные группы вдоль главной цепи. Кроме того, этот метод дает возможность распределять их в пространстве на разном удалении от основной цепи макромолекулы путем использования перекисных мономеров соответствующей структуры. Так, при сополимеризации перакрилатных мономеров образуются карбоцепные сополимеры



в которых перекисные группы находятся в боковых цепях через один углеродный атом от основной цепи; при применении алkenалкинных гидроперекисных и перекисных мономеров образуются сополимеры  $\sim \text{C} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} \sim$ , содержащие активные



группы через три углеродных атома от основной цепи, при сополимеризации сложных эфиров диалкилперекисей (трет.бутил- $\beta$ -акрилоилоксистильтерекиси и трет.бутил- $\beta$ -метакрилоилэтилтерекиси) в сополимерах  $\sim \text{C} - \overset{\text{C}}{\underset{\text{C}=\text{O}}{\text{C}}} - \text{C} \sim$  активные группы от-



делены от основной цепи тремя углеродными и одним кислородным атомами.

Наконец, данный метод позволяет синтезировать перекиснофункциональные сополимеры разной структуры (перэфирные, перекисные и гидроперекисные), которые различаются термической устойчивостью.

Перекисные мономеры стали известны недавно [12, 13] и до настоящего времени остаются малоизученными. Характерной особенностью их является то, что они содержат в молекуле кратные углеродные и перекисные связи и благодаря этому они способны проявлять самоинициирующие и самоиндуцирующие свойства. Так, алкильные перакрилатные мономеры [10] относительно легко полимеризуются ( $0-40^\circ$ ) без добавки инициатора и в то же время, как это показано в работе [14], они термически разлагаются с резко выраженной долей индуцированного распада.

Перундекилеты [15], наоборот, не склонны к полимеризации вследствие разобщения перекисной и двойной связей метиленовыми группами и термически распадаются с малой долей индуцированного распада [16]; кумильные перакрилаты и их *пара*-галоидо- и нитрозамещенные также не полимеризуются, но претерпевают гетерополитическое разложение с образованием неперекисных соединений [12].

С целью дальнейшего изучения перекисных мономеров в настоящей работе поставлена задача исследовать полимеризацию и сополимеризацию их со стиролом и метилметакрилатом (ММА) в водных эмульсиях.

Для исследования были выбраны следующие типы перекисных мономеров: третичный бутилперакрилат (I) с содержанием активного кислорода  $[O_2]$  11,1% (теоретич. 11,1%); третичный бутилперметакрилат (II),  $[O_2]$  9,9% (теоретич. 10,12%); диметилвинилэтинилметилгидроперекись (III),  $[O_2]$  12,5% (теоретич. 12,68%) и диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекись (IV),  $[O_2]$  8,70% (теоретич. 8,78%).

Стирол и MMA очищали известными методами и их константы совпадали с литературными.

Скорость полимеризации изучали в дилатометрах [17] при соотношении мономер : водная фаза = 1 : 9 в присутствии 2%-ного раствора эмульгатора — бромистого цетилtrimетиламмония.

Активный кислород в перекисных мономерах и полимерах определяли йодометрическим методом [18]. Концентрацию водородных ионов в латексах измеряли на pH-метре ЛП-58 с использованием стеклянного электрода.

Результаты опытов по полимеризации чистых перекисных мономеров приведены на рис. 1, из которого видно, что они, как и неперекисные мономеры, полимеризуются в эмульсии быстрее, чем в массе, причем испытанные пермонармеры существенно различаются по скорости их превращения. Так, глубина полимеризации I в эмульсиях (кривая 1) за один час достигает 32%, а в массе (1a) она составляет 3,4%. Своеобразной особенностью перекисных мономеров является то, что они, в зависимости от структуры, полимеризуются нормально только до определенной глубины: I при 40° полимеризуется нормально до 45—50%, а дальше наблюдается постепенное разложение полимеризационной смеси с выделением газообразных продуктов (преимущественно  $CO_2$ ).

II полимеризуется без разложения только в начальной стадии (кривая 2). Следовательно, метильная группа у  $\alpha$ -углеродного атома существенно влияет на устойчивость его полимера, как это было выяснено в предыдущих работах [14, 19].

Алкеналкинныe перекисные мономеры III и IV полимеризуются значительно медленнее, чем перакрилаты и при 40° конверсия за один час достигает соответственно 6,8 и 3,2%, причем и у этих мономеров при достижении глубины полимеризации в эмульсиях 14—18%, а в массе 20—25% наблюдается разложение полимеризующейся смеси с выделением газообразных продуктов.

Таким образом, общей закономерностью перэфириных, перекисных и гидроперекисных мономеров является то, что при достижении определенной глубины превращения наблюдается разложение реакционной смеси. Однако на скорость полимеризации в эмульсиях существенное влияние оказывает температура (рис. 2). Так, за два часа при 30° конверсия I достигала 11,5%, при 40° — 47,5%, а при 50° полимеризация протекает нормально в течение 5—10 мин. с конверсией 15—18%, после чего наступает разложение реакционной смеси.

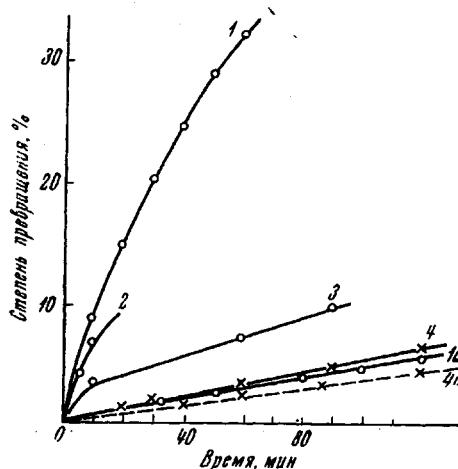


Рис. 1. Скорость полимеризации перекисных мономеров в эмульсиях (1—4) и в массе при 40 (1a) и 70° (4a):  
1, 1a — I; 2 — II; 3 — III; 4, 4a — IV

Наряду с этим полимеризация перекисных мономеров в эмульсиях сопровождается и изменением концентрации водородных ионов, как это видно из данных табл. 1, причем увеличение кислотности среды происходит подобно тому, как это наблюдается и при полимеризации неперекисных мономеров в эмульсиях [20]. Пероксидатные латексы легко коагулируются 10%-ным раствором хлористого натрия с последующим выделением перекисных полимеров. Полимеры промывали дистиллированной водой и

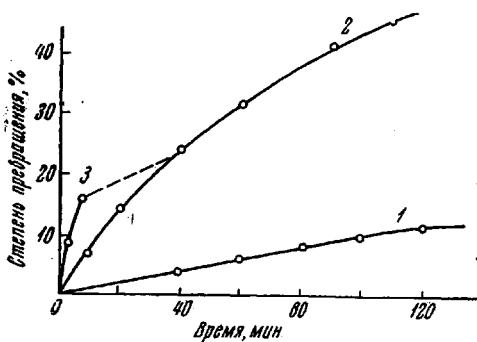


Рис. 2

Рис. 2. Влияние температуры на скорость полимеризации I:

1 — 30, 2 — 40, 3 — 50°

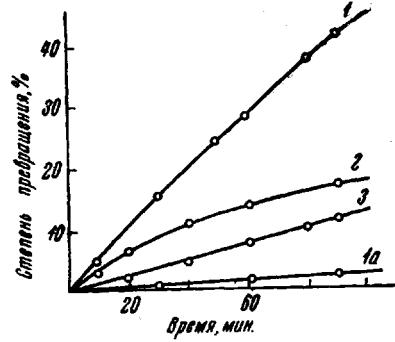


Рис. 3

Рис. 3. Скорость сополимеризации перекисных мономеров (2 мол. %) со стиролом в эмульсии (I-3) и в массе при 40° (1a):  
1, 1a — I; 2 — II; 3 — III

сушили в вакууме (25—30°), а затем дважды переосаждали (растворитель диэтиловый эфир и осадитель *n*-гексан) и повторно сушили до постоянного веса.

Для очищенных образцов определяли характеристическую вязкость [21] полимеров при 25° в викозиметре типа Убеллоде в ацетоновом растворе.

Таблица 1

Изменение концентрации водородных ионов при полимеризации перекисных мономеров

Мономер	Температура, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Конверсия, %	рН среды	
				эмulsionатора	латекса
I	30	5	21,2	4,2	3,5
	40	2,5	50,1*	4,1	3,3
III	50	2,0	18,2*	4,2	3,0
	40	1,5	10,0*	4,1	3,0
IV	30	3,5	12,7*	4,1	3,5
	40	3,0	8,0*	4,1	3,0
	50	1,0	4,1	4,1	3,0

\* Начало разложения смеси.

Результаты этих определений приведены в табл. 2. Из полученных данных видно, что в присутствии катионактивного эмульсатора (бромистого цетилtrimетиламмония) перекисные полимеры получаются невысокомолекулярного веса (17 000—28 000); в присутствии анионактивного (типа алкилсульфатов — моющее средство «Новость») и неионогенного (поливинилового спирта) образуются полимеры с мол. вес. 50 000—120 000.

Характерной особенностью полимеризации перекисных мономеров в эмульсиях является и то, что образование полимеров происходит с потерей активного кислорода. Как видно из табл. 2, при полимеризации I со-

держание активного кислорода в полимере уменьшается на 13—18%; в III это понижение наблюдается почти на 50%, что связано с частичным расходом пермономера на инициирование процесса полимеризации, а также с индуцированным разложением, не связанным с реакцией инициирования.

Полученные данные показывают, что перекисные мономеры полимеризуются в эмульсиях с образованием твердых полимеров, но отличаются той особенностью, что при их полимеризации наблюдается разложение реакционной смеси с выделением газообразных продуктов.

Таблица 2

**Условия полимеризации и средний молекулярный вес перекисных полимеров**

Мономер	Эмульгатор	Температура, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Конверсия, %	Характеристическая вязкость, дL/g	Мол. вес	[O <sub>2</sub> ], %	
							в мономере	в полимере
I	Бромистый цетил-триметиламмоний	30	3	52,5	0,154	28100	11,1	9,3
		40	2,5	50,7	0,111	17500	—	9,1
	То же	40	4	27,1	0,058	—	12,6	7,2
	«Новость»	30	4,5	52,5	0,235	53300	11,1	9,5
	Поливиниловый спирт	30	9,5	35,5	0,407	121300	11,1	9,6

Таблица 3

**Характеристика полимеризации, pH среды и среднего молекулярного веса перекиснофункциональных сополимеров стирола**

Мономер	Концентрация мономера в смеси, мол. %	Температура, °C	Продолжительность реакции, часы	Конверсия, %	pH среды		Характеристическая вязкость, дL/g	Мол. вес
					эмульгатора	латекса		
I	1	30	2,1	40,0	--	--	1,09	303800
	2		3	43,2	4,4	3,5	0,635	143400
	1	40	1,5	48,0	4,4	3,5	0,899	232900
	2		2	47,8	4,4	3,5	0,525	110300
	5		9	39,0	4,3	3,4	0,117	26200
	0,5	50	0,83	49,5	4,3	3,7	0,994	267200
	1		0,96	41,5	4,4	3,5	0,897	231600
	2		1,0	48,8	4,3	3,4	0,521	109000
	3		1,60	37,3	4,3	3,4	0,364	66000
	5		4,3	40,8	4,4	3,4	0,158	20700
II	1	40	7	50,8	4,3	3,5	0,317	54600
	2		6,5	44,6	4,3	3,4	0,107	12100
	5		2,5	29,2	4,4	3,4	0,058	5200
В присутствии (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COOH								
Стирол	1	50	2,2	40,0	4,4	4,4	0,985	264100
	5		9,5	46,8	4,4	4,3	0,143	18000

Вместе с тем перекисные мономеры представляют интерес в качестве сомономеров для получения перекиснофункциональных сополимеров. Поэтому в дальнейшем была изучена их сополимеризация со стиролом; результаты опытов приведены на рис. 3. Из полученных данных видно, что сополимеризация перекисных мономеров со стиролом в эмульсиях протекает быстрее, чем в массе. Так, глубина сополимеризации I (кривая 1) за 80 мин. в эмульсии достигает 37,8%, а в массе — 1,8% (кривая 1, a), причем разложения сополимеризующейся смеси (30—40°) с данным перекисным мономером не наблюдается.

II сополимеризуется со стиролом с меньшей скоростью (кривая 2) и при этом наблюдается замедление реакции во времени. Кроме того, после достижения глубины полимеризации 10—12 % наблюдается разложение реакционной смеси с выделением газообразных продуктов. Характерно, что данный мономер сополимеризуется в массе [8] со стиролом по экспоненциальной зависимости в силу малой термической устойчивости его сополимера. III еще медленнее сополимеризуется со стиролом (кривая 3), что связано с ее повышенной термоустойчивостью и слабой способностью генерировать свободные радикалы.

Следует отметить, что своеобразной особенностью сополимеризующихся перекисных мономеров в эмульсиях является и то, что при увеличении концентрации перекисного мономера в смеси от 0,5 до 5 % скорость реакции закономерно понижается и не следует закону пропорциональности корня квадратного из концентрации инициатора (перекисного мономера). Такое замедление полимеризации при повышенных концентрациях монофункциональных перекисных инициаторов отмечалось нами ранее [22] и подтверждается и в данной работе с ненасыщенными перекисями. Эти наблюдения указывают на то, что при повышенном содержании перекисных мономеров в смеси они должны принимать участие в реакции обрыва реакционных цепей. Действительно, данные табл. 3 показывают, что характеристическая вязкость и молекулярный вес сополимеров понижаются с увеличением концентрации I в сополимеризующейся смеси. Аналогичная зависимость наблюдается и в присутствии гидроперекиси третичного бутила.

Однако при сополимеризации II со стиролом наблюдается повышение скорости реакции при увеличении концентрации его в смеси, но при этом также понижается молекулярный вес сополимера. Такое поведение данного перекисного мономера остается пока неясным.

Из представленных в табл. 3 данных видно, что рН латекса перекисных сополимеров так же понижается, как и при полимеризации перекисных мономеров в чистом виде (табл. 1), прием отдельными опытами установлено, что концентрация водородных ионов понижается только в течение 3—5 мин. и до конверсии, равной 4—5 %, а затем остается постоянной в пределах 3,4—3,5.

В настоящей работе была изучена сополимеризация при 40° перекриватных мономеров с MMA в аналогичных условиях и отмечено, что она также сопровождается разложением полимеризационной смеси с выделением газообразных продуктов.

Молекулярный вес перекисногометилметакрилатных сополимеров изменяется в пределах 0,5—1,8·10<sup>6</sup>.

## Выводы

1. Исследована полимеризация в водных эмульсиях перекисных мономеров: третичного бутилперакрилата, третичного бутилперметакрилата, диметилвинилэтинилметилгидроперекиси и перекиси, а также их сополимеризация со стиролом.

2. Показано, что чистые перекисные мономеры и их смеси со стиролом полимеризуются в эмульсиях с образованием перекиснофункциональных полимеров и сополимеров, содержащих перекисные группы в боковых цепях макромолекул.

3. Установлено, что полимеризация и сополимеризация перекисных мономеров самоинициируются, но при этих процессах наблюдается частичное разложение полимеризующихся смесей с выделением газообразных продуктов. Однако готовые латексы и перекисные полимеры и сополимеры относительно устойчивы при умеренных температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Mark, Angew. Chem., **67**, 53, 1955.
2. W. Hahn, H. Lechtenbohm, Makromolek. Chem., **16**, 50, 1955.
3. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Плате, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., **1**, 114, 1959.
4. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, С. П. Круковский, Высокомолек. соед., **4**, 1625, 1962.
5. Б. А. Догадкин, И. И. Тугов, И. А. Туторский, В. С. Альтзицер, Л. С. Крохина, В. А. Шершиев, Высокомолек. соед., **3**, 729, 1961.
6. G. Smets, A. Poort, M. Mullier, J. Beek, J. Polymer Sci., **34**, 287, 1959.
7. Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Высокомолек. соед., **8**, 2018, 1966.
8. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, **164**, 1335, 1965.
9. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
10. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., **B9**, 831, 1967.
11. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., **B10**, 530, 1968.
12. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая, Докл. АН СССР, **163**, 1181, 1965.
13. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хуторской, Ж. органич. химии, **2**, 11, 61, 1966.
14. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. химич. ж., **33**, 478, 1967.
15. В. А. Пучин, В. А. Осецкая, Т. И. Юрженко, Л. П. Мамчур, Ж. органич. химии, **3**, 1168, 1967.
16. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, В. А. Осецкая, Ж. общ. химии, **38**, 463, 1968.
17. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, Заводск. лаб., **23**, 205, 1955.
18. L. S. Silbert, D. Sweger, Analyt. Chem., **30**, 385, 1958.
19. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Высокомолек. соед., **B9**, 142, 1967.
20. Н. Я. Вильшанская, Диссертация, 1966.
21. А. И. Шатенштейн, Ю. Н. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
22. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, К. С. Григорьева, Докл. АН СССР, **92**, 97, 1953.

---

## POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF PEROXIDE MONOMERS IN EMULSIONS

V. A. Puchin, T. I. Yurzhenko, S. A. Voronov, M. S. Britan

### Summary

Polymerization of peroxide monomers (tert-butylperacrylate, tertbutylpermethacrylate, dimethylvinylethylnylmethylhydroperoxide and peroxide) and their copolymerization with styrene in aqueous emulsions have been studied. Homo- and copolymers with side peroxide groups have been prepared. They are relatively stable at moderate temperatures.