

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XI

№ 4

1969

УДК 66.095.26:678.746-13

СИНТЕЗ ПЕРЕКИСНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ДИВИНИЛСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ЭМУЛЬСИЯХ

*В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский,
Н. Н. Кукарина*

В последние годы проявляется большой интерес к полимерам, содержащим в макромолекулах различные функциональные группы [1, 2], в том числе и перекисные [3]. Полифункциональные сополимеры дают возможность получать изделия с повышенной теплостойкостью, высокой прочностью, эластичностью, адгезией к металлам, постоянной окраской и т. д.

В данной работе исследована возможность синтеза нового типа перекиснофункциональных сополимеров на основе перекисных мономеров и смеси дивинила со стиролом в водных эмульсиях.

Была изучена сополимеризация следующих перекисных мономеров: третичного бутилперакрилата $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O} : \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (I), содержащего активного кислорода $[\text{O}_2] = 11,2\%$ (теоретич. 11,1%), трет.бутил-2-акрилат-этилперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} : \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (II), $[\text{O}_2] = 8,49\%$ (теоретич. 8,50%); дитретичной алкеналкинперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O} : \text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (III), $[\text{O}_2] = 8,7\%$ (теоретич. 8,78%); третичной алкеналкингидроперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OOH}$ (IV), $[\text{O}_2] = 12,6\%$ (теоретич. 12,68%).

Стирол после тщательной очистки имел т. кип. 35—36°/2—3 мм, d_{40}^{20} 0,9067 (по литературным данным 0,9074); n_D^{20} 1,5458 (по литературным данным 1,5462).

Дивинил дважды перегоняли на колонках над металлическим натрием. Регулятором цепи служил третичный додецилмеркаптан (0,1% в расчете на смесь мономеров).

Эмульгатор — бромистый цетилtrimетиламмоний $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$ производства ЧССР (2%-ный раствор, считая на водную фазу). Сополимеризацию перакрилатных мономеров I и II проводили при $\text{pH} = 3,3-3,5$ в кислых эмульсиях с целью исключить их гидролиз; сополимеризацию алкеналкинных пермонамеров III и IV осуществляли при тех же условиях с канифольным мылом при $\text{pH} = 9,8-10,3$, так как в кислых средах реакция протекает с малой скоростью. Концентрацию водородных ионов в латексах измеряли на pH-метре ЛИ-58 с использованием стеклянного электрода.

Опыты проводили в градуированных ампулах [4], которые помещали в металлические гильзы, закрепленные на вращающемся валу. Температуру в термостате поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$; соотношение смеси мономеров : водная фаза брали равным 1 : 2. Молекулярный вес сополимеров определяли вискозиметрически [5], а содержание активного кислорода в исходных перекисных мономерах и сополимерах контролировали иодометрически [6].

Результаты и их обсуждение

Для получения модифицированных сополимеров широко используют перекиснофункциональные полимеры, полученные, в основном, окислением [7—9] или озонированием [10, 11] готовых полимеров или вулканизатов [12]. Однако общим недостатком указанных методов является то, что при их синтезе протекают вторичные реакции, связанные с распадом полифункциональных перекисей, деструкцией и структурированием полимеров

и т. д. Кроме того, эти методы не позволяют регулировать введение активных центров вдоль основной цепи макромолекулы и, следовательно, перекисные группы располагаются неравномерно и часто только в поверхностном слое.

Более простым и удобным методом введения перекисных групп в цепи макромолекул является сополимеризация перекисных мономеров различных типов с обычными винильными или диеновыми мономерами или их смесями.

Таблица 1
Сополимеризация перакрилатных мономеров

Мономеры	Молярное соотношение в исходной смеси мономеров : стирол : гидроксиэтил : перекисный мономер	Температура, °С	Скорость сополимеризации, %/час	Глубина сополимеризации, %	Характеристическая вязкость, η_{sp}/c	Мол. вес	Активный кислород, %	
							в исходной смеси мономеров	найдено в сополимере
Термическая сополимеризация								
ДВ : СТ : I	84,3:14,7:1	40	1,5	43,0	1,189	121000	0,25	0,53
	83,3:14,7:2	40	1,4	42,0	0,744	59500	0,51	0,78
	80,3:14,7:5	40	1,4	41,0	0,577	41000	1,20	1,39
	84,3:14,7:1	50	3,6	48,0	0,997	92700	0,25	0,33
	83,3:14,7:2	50	3,6	47,0	0,726	50200	0,51	0,65
	80,3:14,7:5	50	3,7	50,0	0,594	42300	1,20	1,50
ДВ : СТ : II	84,3:14,7:1	20	1,9	44,0	1,784	224000	0,23	—
	80,3:14,7:5	20	1,5	34,0	1,493	171500	1,09	—
	84,3:14,7:1	30	3,7	48,0	1,271	325000	0,23	—
	80,3:14,7:5	30	3,4	44,0	1,609	192000	1,09	—
	84,3:14,7:1	40	6,7	45,0	2,257	320000	0,23	0,11
	83,3:14,7:2	40	6,5	50,0	2,070	280000	0,46	0,15
	80,3:14,7:5	40	6,4	45,0	1,709	210000	1,09	0,24
	84,3:14,7:1	50	16,0	48,0	—	—	0,23	0,21
	80,3:14,7:5	50	14,8	44,0	—	—	1,09	0,27
В присутствии восстановителя								
ДВ : СТ : II	84,3 : 14,7 : 1	20	2,7	33,0	1,547	180500	0,23	0,10
	83,3 : 14,7 : 2	20	2,6	41,4	1,500	172300	0,46	0,12
	80,3 : 14,7 : 5	20	1,8	28,0	1,217	125500	1,09	0,18

Преимуществом данного способа является большая точность регулирования числа активных групп вдоль главной цепи и их можно поместить на разном удалении от основной цепи макромолекулы; прививку боковых ответвлений другой природы по радикальному механизму можно проводить в эмульсиях и в более мягких температурных условиях, исключая побочные реакции и т. д.

Следует отметить также, что исходные перекисные мономеры в этих условиях могут проявлять себя как мономеры и как инициаторы [13, 14]. При диссоциации лабильной перекисной связи образуются свободные радикалы и перекисные мономеры действуют как обычные генераторы свободных радикалов, а при присоединении этих радикалов к кратным углеродным связям мономеров происходит синтез карбокцепных перекиснофункциональных сополимеров с активными группами в боковых цепях макромолекул, причем поведение перекисных мономеров в процессе сополимеризации зависит от их химического строения и их термической стабильности [15].

Результаты исследований приведены в табл. 1, из которой видно, что термическая сополимеризация перакрилатных мономеров в эмульсиях протекает при относительно низких температурах и с большой скоростью. Так,

при 40° сополимеризация I протекает со скоростью приблизительно 1,4, а II — 6,5% / час.

Наряду с этим, как показывают экспериментальные данные, сополимеризация их протекает почти с одинаковой скоростью при содержании в смеси в пределах 1—5%, не следуя закону пропорциональности корню квадратному из концентрации инициатора (перакрилатов). Это, очевидно, связано с тем, что при повышенном содержании перекисных мономеров в смеси резко возрастает скорость реакции обрыва цепи. Действительно, результаты показывают (табл. 1), что при увеличении концентрации перекисного мономера в смеси мономеров характеристическая вязкость и молекулярный вес сополимеров резко поникаются.

С другой стороны, при количественном определении активного кислорода было установлено, что в пероксидатных сополимерах его значительно больше, чем в исходной смеси мономеров. В связи с этим нами были определены константы сополимеризации по методу [16] для бинарных систем, состоящих из дивинила и I, а также стирола и I, которые характеризуют активность мономеров в реакции сополимеризации. Результаты этих определений показали, что для данных пар мономеров константы сополимеризации равны: для первой пары $r_1 = 0,60$ и $r_2 = 0,05$; для второй — $r_1 = 0,72$ и $r_2 = 0,24$.

Полученные константы показывают, что в изученных бинарных смесях более активным является перекисный мономер I и он быстрее вступает в реакцию в начальной стадии, обогащая пероксидатный сополимер активными перекисными группами. Эти результаты позволяют предположить, что при сополимеризации трехкомпонентных смесей, состоящих из перекисного мономера, дивинила и стирола, первый мономер, как более активный, быстрее сополимеризуется и состав активного сополимера зависит от его концентрации в смеси. На основе констант сополимеризации был рассчитан интегральный состав тройного [17] перекиснофункционального сополимера, полученного на основе исходной смеси: третичного бутил-перакрилата 2%, дивинила 83,3% и стирола 14,7% при 40° и конверсии 50%. Расчеты показали, что в макромолекуле пероксидатного сополимера на одно звено перекисного мономера приходится 32 звена дивинила и 5-стирола. Эти данные были подтверждены также элементарным анализом и иодометрическим титрованием активного кислорода в сополимере.

Алканалкинны перекисные мономеры обладают повышенной термостойкостью и их сополимеризация в присутствии аминного эмульгатора протекает специфически, а именно гидроперекисный мономер IV сополимеризуется в этих условиях с малой скоростью, а с III сополимеризация вовсе не протекает в течение 6 час.

Обращает внимание и то, что термическая сополимеризация трехкомпонентных смесей без дополнительного введения инициатора протекает медленно, а при добавлении 0,08 вес.% гидроперекиси кумола (считая на смесь мономеров) она ускоряется, что, очевидно, связано с явлением синергизма.

Сополимеризацию перекисных мономеров в присутствии окислительно-восстановительных систем проводили по известному методу [1]; инициаторами служили перекисные мономеры и гидроперекись кумола, в качестве активаторов использовали железотрилоновый комплекс и ронгалит.

Экспериментальные данные этих исследований приведены в табл. 1 и 2, из которых видно, что сополимеризация указанных мономеров в присутствии окислительно-восстановительных систем протекает при комнатной и более низких температурах и с большой скоростью.

Из полученных данных видно, что и в этих условиях на скорость реакции существенное влияние оказывает природа и концентрация перекисного мономера; в присутствии II и III скорость мало изменяется с увеличением их концентрации и замедляется при увеличении содержания в смеси гидроперекисного мономера IV.

Таблица 2
Сополимеризация алкеналкинных мономеров

Мономеры	Мольное соотношение исходной смеси мономеров : дивинил : стирол : перекисный мономер	Температура, °С	Скорость сополимеризации, %/час	Грубина сополимеризаций, %	Характеристическая вязкость, η_{sp}/c	Мол. вес	Активный кислород, %	
							в исходной смеси мономеров	найдено в сополимере
Термическая сополимеризация								
ДВ : СТ : IV	84,3 : 14,7 : 1	40	1,1	33,0	0,777	63600	0,26	0,43
	83,3 : 14,7 : 2	40	1,1	33,5	0,622	45400	0,51	0,49
	80,3 : 14,7 : 5	40	1,1	34,0	—	—	1,23	1,95
В присутствии восстановителя								
ДВ : СТ : III	84,3:14,7:1	10	6,2	43,3	1,508	173700	0,26	0,45
	83,3:14,7:2	10	6,1	42,2	1,454	164400	0,50	0,46
	80,3:14,7:5	10	6,1	42,8	0,953	86400	1,18	0,68
	84,3:14,7:1	20	12,4	49,7	1,621	193700	0,26	0,46
	83,3:14,7:2	20	11,3	51,3	1,576	185200	0,50	0,30
	80,3:14,7:5	20	10,0	51,0	1,301	138800	1,18	0,64
ДВ : СТ : IV	84,3:14,7:1	20	11,4	45,5	1,451	168800	0,26	0,42
	83,3:14,7:2	20	4,8	31,4	1,307	139700	0,51	0,85
	80,3:14,7:5	20	1,1	10,2	--	--	1,23	1,93

Активный кислород в сополимерах сохраняется и его содержание зависит от типа перекисного мономера.

Перекиснофункциональные дивинилстирольные сополимеры характеризовали также и по молекулярному весу. Для этого полученные сополимеры очищали осаждением из бензольного раствора метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса. Характеристические вязкости определяли в вискозиметре типа Бишоффа (бензол, 25°).

Средние молекулярные веса приведены в табл. 1 и 2, из которых видно, что молекулярный вес пероксидатных сополимеров уменьшается с повышением концентрации перекисного мономера и температуры, что связано с ускорением реакции обрыва растущих полимерных цепей. Кроме того, данные показывают, что молекулярный вес сополимеров зависит также от природы перекисного мономера и условий сополимеризации.

Таким образом, проведенные исследования показали, что сополимеризацией перекисных мономеров различных типов со смесью винильных и диеновых мономеров можно синтезировать в эмульсиях новые модифицированные перекиснофункциональные сополимеры, содержащие активные группы в боковых ответвлениях макромолекул. С помощью активных пероксидатных сополимеров, очевидно, можно осуществить прививку к главным цепям макромолекул других по природе ответвлений или проводить структурирование полимеров за счет распада перекисных групп и рекомбинации макрорадикалов, в результате чего образуются поперечные связи иного типа, чем при серной вулканизации.

Выводы

1. Исследована сополимеризация перекисных мономеров: третичного бутилперакрилата, трет.-бутил-2-акрилатэтилперекиси, дитретичной алкеналкинперекиси и третичной алкеналкингидроперекиси со смесью дивинила со стиролом в водных эмульсиях.

2. Установлено, что при сополимеризации указанных мономеров образуются перекиснофункциональные дивинилстирольные сополимеры с активными группами в боковых цепях макромолекул.

3. Высказано предположение, что на основе пероксидатных сополимеров (латексов) можно синтезировать модифицированные сополимеры в эмульсиях.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
12 IV 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Литвин, Основы технологии синтеза каучуков, изд-во «Химия», 1964.
2. З. М. Румянцева, В. Г. Эпштейн, Э. Г. Лазарянц, К. П. Новина, Каучук и резина, 1966, № 6, 9.
3. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
4. Ю. И. Юрженко, Г. Н. Громова, В. Б. Хайцер. Ж. общ. химии, 16, 1505, 1946.
5. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, 1964.
6. L. S. Silbert, D. Swerdlow, Analyt. Chem., 30, 385, 1958.
7. G. Natta, E. Beatti, F. Swerini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
8. К. С. Минскер, И. З. Шапиро, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 4, 351, 1962.
9. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, С. П. Круковский, Высокомолек. соед., 5, 1625, 1963.
10. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 3, 292, 1961.
11. З. А. Роговин, Полимеры, изд-во МГУ, 1965, стр. 197.
12. В. С. Альзитцер, В. Е. Гуль, И. А. Туторский, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 7, 417, 1965.
13. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, С. А. Воронов, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
14. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., Б9, 831, 1967.
15. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, О. Е. Бойсан, Л. М. Апарович, Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.
16. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация. Изд-во иностр. лит., 1953.
17. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 14, 115, 1946.

SYNTHESIS OF PEROXIDEFUNCTIONAL DIVINYL - STYRENE COPOLYMERS IN EMULSIONS

V. A. Puchin, T. I. Yurzhenko, A. I. Kozharskii, N. N. Kukarina

Summary

Aiming to introduce peroxide groups in side groups of macromolecules, copolymerization of peroxide monomers (tert-butylperacrylate (I), tert-butyl-2-acrylateethylperoxide (II), di-tert-alkenealkylperoxide (III) and tert-alkenealkylhydroperoxide (IV) with divinyl — styrene mixture has been studied in aqueous emulsions. Concentrations of peroxide monomers and styrene are 14,7%, temperatures are 10, 20, 30, 40 and 50° C, the reaction is carried out with and without reducing agents. The reactions result in copolymers having 0,1—1,95% of active oxygen. Molecular weights of the products are 41 000—325 000 depending on concentration of peroxide monomer and reaction conditions.