

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2250, 1945; 68, 2106, 1946.
 2. Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 760.
 3. Н. В. Адррова, К. К. Хоменкова, А. М. Дубнова, М. М. Котон, Ж. общ. химии, 32, 2267, 1962; 34, 1545, 1964; Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 195.
 4. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян, С. Г. Мацоян, Г. С. Колесников, Изв. АН АрмССР, 18, 418, 421, 1965; Высокомолек. соед., 7, 707, 828, 1965; Б9, 218, 1967.
 5. Г. М. Погосян, Т. Г. Карапетян, С. Г. Мацоян, Ж. органич. химии, 6, 139, 1970.
 6. Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин, Заводск. лаб., 22, 352, 1956.

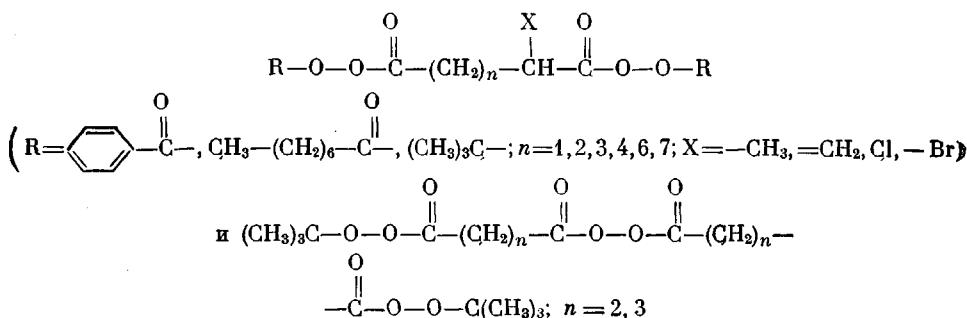
УДК 678.74:66.095.264

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИПЕРЕКСНЫХ И ТРИПЕРЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

**С. С. Иванчев, Т. А. Толпигина, А. И. Присяжнюк,
В. И. Галибей**

Одним из возможных методов синтеза блок-сополимеров является использование в качестве инициаторов полимеров с активными перекисными концевыми группами. В литературе опубликовано несколько способов введения концевых перекисных групп в полимер [1, 2]. Учитывая существенные недостатки этих методов, нам казалось интересным рассмотреть возможность использования ди- и триперекисных соединений для получения полимеров, содержащих перекисные группы, и блок-сополимеров на их основе.

Применение для этой цели симметричных диперекисных соединений с одинаковыми по устойчивости перекисными группами [3, 4] оказалось недостаточно эффективным. Содержание О—О-групп в среднем на одну макромолекулу полимера при глубине превращения 30—40% составляло всего 0,3—0,4 и уменьшалось с глубиной конверсии. Поэтому нами были исследованы содержащие неодинаковые по термической устойчивости перекисные группы ди- [5, 6] и триперекисные соединения общего строения:



В случае диперекисей различие в устойчивости двух перекисных групп достигается введением заместителя в α -положение к ацильной группе одной из них [7], в случае триперекисей — различным строением перекисных групп (диацильная и две перэфирных перекисных группы).

Кинетические параметры термического разложения рассмотренных нами перекисей приведены в табл. 1. Существенное различие в константах

Таблица 1

Кинетические параметры реакции термического разложения ди- и триперекисей

Перекиси	Шифр	T, °C	$k^*_\text{разл} \cdot 10^8, \text{сек}^{-1}$				$E_a^*, \text{ккал/моль}$	
			иодометрия		ингибирование		E_1	E_2
			k_1	k_2	k_1	k_2		
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\parallel}\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	I	60	22,5	0,52	—	—	20,0	27,5
		85	169,0	10,0	—	—		
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\parallel}\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	II	70	27,4	1,26	—	—	19,8	27,8
		85	128,0	19,20	114,0	26,4		
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\overset{\text{C}}{\parallel}\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	III	70	32,3	2,80	—	—	22,2	30,5
		85	261,0	38,4	256,0	32,2		
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{C}}{\parallel}\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{C}}{\parallel}\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	IV	70	54,8	5,88	—	—	23,0	31,3
		85	8,8	0,16	—	—		
		95	3,1	0,66	—	—	32,5	36,6

* Индекс 1 при константах E_a относится к лабильной; индекс 2 — к стабильной перекисной группировке.

Таблица 2

Синтез полимеров с перекисными концевыми группами

Мономер	Инициатор	T, °C	C_1	C_2	C_3	C_1/C_3	C_2/C_3
Стирол	I	60	0,08	0,09	0,06	1,30	1,5
Метилметакрилат	I	60	0,143	—	0,158	0,90	—
Стирол	V	75	0,063	—	0,066	0,95	—

Примечание. C_1 , C_2 и C_3 — процентная концентрация активного кислорода в полимере, найденная (соответственно) по данным иодометрии, ИК-спектроскопии и рассчитанная при предположении наличия одной (I) или двух (V) перекисных групп в макромолекуле полимера.

скорости разложения перекисных групп ди- или триперекисей позволяет предложить следующую простую схему для получения полимеров с перекисными концевыми группами и блок-сополимеров на их основе: инициирование гомополимеризации мономера в температурном и временном режиме, когда разлагается только одна менее стабильная перекисная группа. При этом должен образовываться полимер, содержащий в среднем на макромолекулу одну (диперекиси) или две (триперекиси) концевые перекисные группы. При растворении полученного полимера в другом мономере в соответствующем температурном режиме возможно получение блок-сополимеров типа А—В (при использовании диперекисей) или В—А—В (при использовании триперекисей).

Указанная схема нами экспериментально проверена. Результаты проверки сведены в табл. 2. Из данных табл. 2 видно, что при использовании диперекисных соединений нами получены полимеры, содержащие в среднем одну перекисную группу на макромолекулу, а при использовании триперекисных соединений — две концевые перекисные группы. Полученные таким образом полистиролы (полиметилметакрилаты) растворяли в метилметакрилате (стироле). Стадию блок-сополимеризации проводили при различном соотношении полимера и мономера.

Таблица 3

Характеристика исходных полимеров и образующихся на их основе блок-сополимеров

Исходная система	Перекись	Температура полимеризации, °C	исходного сополимера	[η]				Содержание блок-сополимера, %
				блок-сополимеров при соотношении полимер : мономер	1 : 2	1 : 3	1 : 4	
Полистирол — метилметакрилат	I	85	0,12	0,61	0,78	0,99	1,14	70—78
Полиметилметакрилат — стирол	I	85	0,08	1,15	1,81	1,86	2,36	—
Полистирол — метилметакрилат	IV	85	0,19	1,22	1,64	1,84	2,05	70—78
То же	V	95	0,40	—	—	—	3,03	100
»	V	110	0,40	—	—	—	2,55	100

Скорость блок-сополимеризации закономерно увеличивалась с увеличением соотношения полимер — мономер. В табл. 3 приведены некоторые характеристики образующихся блок-сополимеров в зависимости от условий проведения блок-сополимеризации.

Количество гомополимеров в блок-сополимере определяли селективным растворением. Качество разделения проверяли по ИК-спектрам. В случае диперекисей количество блок-сополимера изменяется в пределах 70—78 %. Триперекиси обеспечивают получение блок-сополимера, практически не содержащего примесей гомополимеров. Как видно по величине характеристической вязкости, состав и длину блоков в сополимере можно регулировать изменением соотношения полимер — мономер и температурного режима процесса.

Таким образом, экспериментальные результаты позволяют утверждать, что рассмотренные ди- и триперекисные соединения могут быть эффективно использованы для получения полимеров с перекисными концевыми группами и блок-сополимеров различного состава. Использование этих перекисей значительно облегчает и упрощает методику получения блок-сополимеров.

Выводы

1. Предложен и обоснован двухстадийный метод получения блок-сополимеров стирола и метилметакрилата с применением в качестве инициаторов полимеризации ди- и триперекисей, содержащих в своей молекуле резко отличающиеся по термоустойчивости —O—O-связи.

2. Показана возможность регулирования состава блок-сополимеров изменением соотношения мономер — «активный» полимер и изменением температурного режима на обеих стадиях процесса.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступила в редакцию
20 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Г. С. Колесников, Л. К. Яралов, Успехи химии, **34**, 454, 1965.
- P. Molupneux, Makromolek. Chem., **37**, 165, 1960; G. M. Burnett, P. Meares, G. Paton, Trans. Faraday Soc., **58**, 723, 1962.
- С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, Докл. АН УССР, **3**, серия Б, 243, 1967.
- С. С. Иванчев, С. Г. Еригова, Высокомолек. соед., **A11**, 8, 1969.
- С. С. Иванчев, А. И. Присяжнюк, Докл. АН СССР, **179**, 858, 1968.
- А. И. Присяжнюк, С. С. Иванчев, Ж. органич. химии, **5**, 1172, 1969.
- В. И. Галибей, С. Г. Еригова, С. С. Иванчев, А. И. Юрженко, Укр. химич. ж., **33**, 191, 1967.