

УДК 541.64:547(538:141+315.2)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ
СО СМЕСЬЮ БУТАДИЕН-1,3 — СТИРОЛ И ИХ ПОЛИМЕРОВ

Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Кириченко,
А. Н. Карпенко, Л. П. Мамчур

В предыдущих работах [1—4] сообщалось о синтезе и характеристике перекисно-функциональных бутадиенстирольных каучуков, полученных при сополимеризации некоторых перекисных мономеров со смесью бутадиена-1,3 и стирола. Было показано, что такие каучуки самовулканизуются предварительно введенными в макромолекулы перекисными группами с образованием бессерных резин с высокой прочностью, теплостойкостью, озоностойкостью, а также не вызывающих коррозии металлов. Данные каучуки способны также совулканизоваться с другими каучуками [5].

В настоящее время синтезированы различные типы перекисных мономеров: перекисные эфиры ненасыщенных одноосновных кислот (перакрилаты) [6, 7] — $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{CO}-\text{OO}-\text{R}$, двухосновных [8, 9] — (перфумары) $\text{R}-\text{OO}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{X})-\text{CO}-\text{OO}-\text{R}$ и (перитаконаты) — $\text{R}-\text{OO}-\text{CO}-\text{C}(\text{=CH}_2)-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OO}-\text{R}$, ненасыщенные сложные эфиры диалкилперекисей [10] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{X})-\text{CH}_2-\text{OO}-\text{R}$, алкеналкинперекиси и гидроперекиси [11—13] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{R})_2-\text{OO}-\text{R}(\text{H})$, где $\text{X}=\text{H}$, CH_3 , $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Перекисные мономеры являются специфическими соединениями, у которых в одной молекуле содержатся сопряженные системы $-\text{C}=\text{C}-\text{C}==\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$, обеспечивающие их полимеризацию, и перекисные группы, расположенные в пределах этой системы (перакрилаты) у α -С-атома (алкеналкинперекиси) и вдали от нее (сложные эфиры диалкилперекисей).

В настоящей работе мы попытались изучить некоторые перекисные мономеры в полимеризационных процессах получения упомянутых выше перекисно-функциональных каучуков. Исследования сводились к изучению самоинициирующей активности перекисных мономеров, выяснению их роли в реакциях структурирования полимеров, а также определению относительной их активности при сополимеризации с бутадиеном и стиролом.

Экспериментальная часть

Мы исследовали перекисные мономеры, приведенные в табл. 1. Бутадиен-1,3 очищали перегонкой, стирол в очищенном виде имел т. кип. 30—32°/10—11 мм, n_{D}^{20} 1,5450 (теоретич. 1,5462). Кумилгидроперекись IX имела т. кип. 60—63°/1—2 мм, n_{D}^{20} 1,5246, содержание активного кислорода [14] — 10,50% (теоретич. ~ 10,52%). Регулятор цепи — третичный додецилмеркаптан, перегнанный, т. кип. 111—112°/2—3 мм, n_{D}^{20} 1,4482. Перекиси, приведенные в табл. 1, относятся к разным типам: алкеналкин-гидроперекись I; алкепалкинперекиси: метилтретичная II; дитретичные с алкильными радикалами III и IV и с арильным V; акрилатдиалкилперекиси первично-третичные VI, VII и VIII. Алкеналкинперекиси и гидроперекись I—V изучали в щелочной эмульсионной среде; в качестве эмульгатора брали смесь мыла канифоли и синтетических жирных кислот, окислительно-восстановительной системой служила система:

железо — трилон — ронгалит [15]. Акрилатдиалкилперекиси VI—VIII во избежание гидролиза исследовали в кислой среде; здесь эмульгатором служил бромистый цетил- trimetilаммоний, а окислительно-восстановительной системой — железо — широфосфат — гидросульфит [1]. Мономеры бутадиен и стирол брали в соотношении 75 : 25 вес.% при соотношении фаз 1 : 1,8; полимеризацию проводили в дилатометрах [16], и скорость реакции фиксировали по контракции, а в некоторых случаях и по сухому остатку.

Исследование самоинициирующей активности пермонамеров. Вначале были проведены опыты с VI в кислой среде при 5° и концентрациях 0,0031; 0,00747 и 0,1343 моль/л в сравнении с кумилгидроперекисью (рис. 1).

Из данных рис. 1 видно, что пермонамер 2-акрилатэтил-терт. бутилперекись самоинициирует полимеризацию исследуемой смеси мономеров,

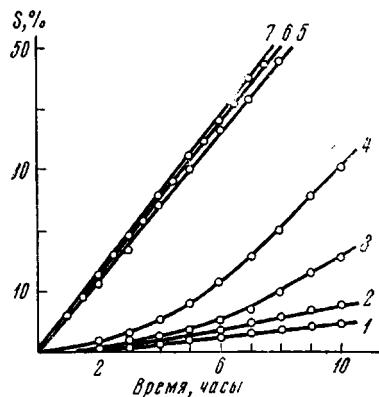


Рис. 1

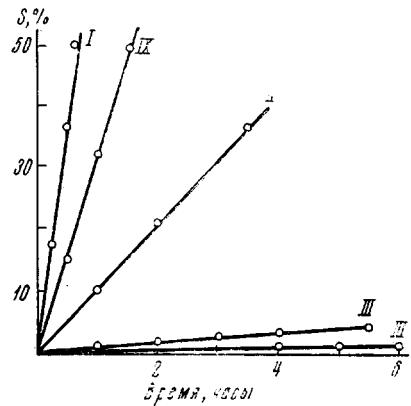


Рис. 2

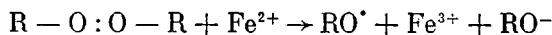
Рис. 1. Скорость полимеризации смеси бутадиена-стирола в присутствии перекиси VI при 5° и концентрации моль/л:
1 — 0,0031; 2 — 0,1343 и 30°; 3 — 0,0031; 4 — 0,00747; 5 — 0,1343; с кумилгидроперекисью 6 — 0,00747; со смесью 7 — 0,1343 VI + 0,00747 IX

Рис. 2. Скорость полимеризации смеси бутадиена-стирола при 30° и концентрации 0,0117 моль/л с разными перекисями (цифры у кривых; III' — при 5°)

причем скорость реакции увеличивается при повышении температуры и концентрации. Но данный пермонамер является менее активным инициатором и лишь при концентрации, увеличенной примерно в 20 раз, скорость полимеризации с его участием оказывается сравнимой со скоростью полимеризации, инициируемой кумилгидроперекисью (кривые 5 и 6). При смешивании этих перекисей (кривая 7) полимеризация не ускоряется.

На рис. 2 представлены данные по сополимеризации дивинила и стирола в щелочной среде в присутствии разных перекисей. Из этого рисунка видно, что пермонамеры данного типа существенно отличаются по самоинициирующей способности. Наибольшей активностью обладает алкеналкингидроперекись I, превышающая по активности даже кумилгидроперекись IX, дитретичная перекись III почти не инициирует полимеризацию при 5° и в очень малой степени при 30°. Однако метилтретичная перекись II довольно энергично самоинициирует полимеризацию.

Такое различие исследуемых пермонамеров по самоинициирующей активности, очевидно, связано с их реакционной способностью в окислительно-восстановительной системе в реакции с Fe^{2+} по схеме



Затем изучали скорость этой реакции по накоплению в системе Fe^{3+} [17]; результаты измерений приведены на рис. 3. Из сопоставления дан-

ных рис. 2 и 3 видно, что самоинициирующая активность пермономеров изменяется симбатно скорости их реакций с Fe^{2+} .

Таким образом, в зависимости от типа и строения перекисных мономеров можно в широких пределах варьировать их самоинициирующую активность и тем самым оказывать известное влияние на свойства перекиснофункциональных полимеров ввиду разной степени участия перекисных связей в процессах структурирования. Если же пермономер не обладает самоинициирующей способностью, то необходимо в полимеризующуюся систему вводить какую-либо перекись.

Определение констант сополимеризации пермономеров. Состав и свойства перекисно-функциональных полимеров определяются также активностью пермономеров к сополимеризации с бутадиеном и стиролом; в связи с этим мы изучали ее в массе и в эмульсиях, определяя константы сополимеризации по методу «пересечений» Майо и Льюиса [18] (табл. 2). Опыты сначала проводили на бинарных системах с III и VI при 30° в массе со стиролом и в эмульсии с бутадиеном. Из данных табл. 2 видно, что, судя по константам, пермономер VI в сополимеризации с бутадиеном и стиролом является значительно менее активным, чем III. Следовательно, в начальных стадиях сополимеризации этих бинарных систем будут образовываться пероксидатные полимеры, в первом случае значительно обедненные пермономером VI, а во втором, наоборот, обогащенные III, особенно со стиролом. При мольном соотношении бутадиен : пермономер III — 0,33 соблюдается равенство для азеотропа.

На основании полученных коэффициентов сополимеризации в бинарных системах интересно было определить количественный состав трехкомпонентных сополимеров: бутадиен + + стирол + + перекисный мономер (III и VI) при разной концентрации последних в смеси. Опыты проводили с пермономером III при 5° и VI при 30° в эмульсиях, расчеты производили по известному уравнению для трехкомпонентных систем [19]. Приведенные в табл. 3 данные показывают,

Таблица 1

Свойства перекисных мономеров

Пермономеры	Т. кип., $^\circ\text{C}/\text{мм}$	Показатель пре- ломления n_D^{20}	Содержание актив- ного кислорода, %	
			вычисле- но	найдено
Диметилвинилэтинилметилгидроперекись (I)	35/0,05	1,4780	12,7	12,6
Метилдиметилвинилэтинилметилперекись (II)	42/1,0	1,4540	11,4	11,5
Диметилвинилэтинилметил-трет.бутилпере- кись (III)	28/0,5	1,4482	8,78	8,70
Диметилизопропенилэтинилметил-трет.бутил- перекись (IV)	38/1,0	1,4463	8,15	8,10
Метилфенилвинилэтинилметил-трет.бутилпе- рекись (V)	78/0,5	1,5170	6,55	6,50
2-Акрилатэтил-трет.бутилперекись (VI)	32/0,05	1,4286	8,50	8,49
2-Метакрилатэтил-трет.бутилперекись (VII)	37/0,05	1,4331	7,91	7,90
2-Метил-2-акрилатэтил-трет.бутилперекись (VIII)	55/1,0	1,4296	7,91	7,89

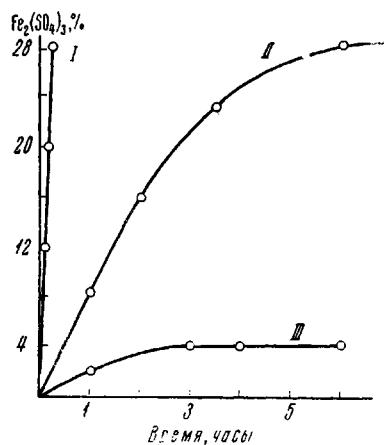


Рис. 3. Скорость окислительно-восстановительной реакции $\text{FeSO}_4 +$ перекись I; II и III при 20°

ЧТО В СОСТАВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ, КАК И В БИНАРНЫХ, МЕНЕЕ АКТИВНЫЙ ПЕРМОНОМЕР VI ВХОДИТ В МЕНЬШЕМ, А БОЛЕЕ АКТИВНЫЙ III В БОЛЬШЕМ КОЛИЧЕСТВЕ ПО СРАВНЕНИЮ С ЗАДАННЫМ В ИСХОДНОЙ СМЕСИ. КРОМЕ ЭТОГО, ВИДНО, ЧТО С УВЕЛИЧЕНИЕМ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЕРМОНОМЕРА В СМЕСИ КОЛИЧЕСТВО ЕГО В СОПОЛИМЕРЕ УВЕЛИЧИВАЕТСЯ.

В дальнейшем важно было определить исчерпываемость пермонаомеров в полимеризующейся смеси мономеров и изменение состава тройного

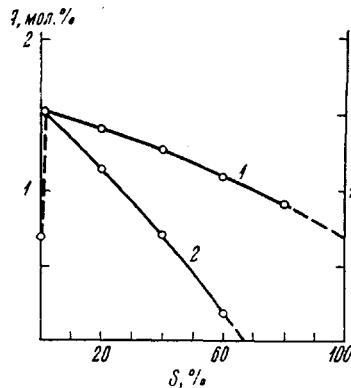


Рис. 4

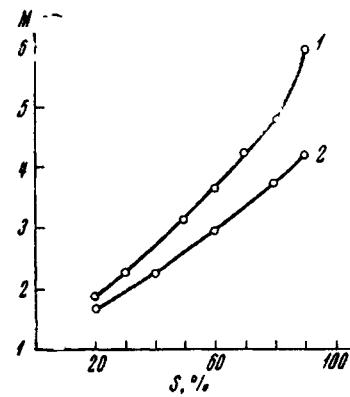


Рис. 5

Рис. 4. Изменение интегрального (1) и дифференциального (2) составов тройного сополимера с пермонаомером III с глубиной полимеризации. А — содержание пермонаомера в сополимере

Рис. 5. Изменение молекулярного веса ($M \cdot 10^{-5}$) пероксидатного (1) и бесперекисного (2) сополимеров с глубиной полимеризации

сополимера с глубиной полимеризации. Особенно такие определения необходимы для более активного пермонаомера III с тем, чтобы установить момент полного исчезновения его из смеси и определить истинное содержание перекисных групп в сополимере. Эти параметры были найдены в опыте 4 (табл. 3) с содержанием пермонаомера III в исходной смеси 0,687 мол. % и по указанному уравнению [19] рассчитан дифференциаль-

Таблица 2

Константы сополимеризации пермонаомеров с бутадиеном-1,3 и стиролом

Мономеры	Содержание мономеров в исходной смеси, мол. %		Состав сополимера, мол. %		Глубина превращения, %	Содержание углерода в сополимере (среднее из двух определений), вес. %	Константы сополимеризации	
	[M ₁]	[M ₂]	[m ₁]	[m ₂]			r ₁	r ₂
Бутадиен — VI	80,95	19,50	91,26	8,74	8,02	81,02	2,19 ± 0,06	0,04 ± 0,012
	47,96	52,14	74,11	25,99	8,01	71,52		
	23,93	76,07	60,99	39,01	7,30	67,51		
Стирол — VI	80,00	20,00	88,18	11,82	8,50	85,45	1,61 ± 0,02	0,01 ± 0,005
	50,00	50,00	72,23	27,77	6,70	78,43		
	20,00	80,00	58,74	41,26	8,70	72,93		
Бутадиен — III	95,00	5,00	90,78	9,22	6,18	84,65	0,50 ± 0,025	0,83 ± 0,01
	49,90	50,10	44,95	55,05	7,70	75,52		
	34,25	65,75	31,40	68,60	7,20	74,20		
Стирол — III	80,00	20,00	57,80	42,20	7,50	81,15	0,22 ± 0,01	1,49 ± 0,02
	50,00	50,00	33,06	66,94	8,10	77,01		
	20,00	80,00	13,30	86,70	6,90	74,06		

ный состав сополимера с глубиной полимеризации; результаты этих определений приведены на рис. 4. Интегральная кривая (рис. 4) показывает, что количество пермономера с глубиной полимеризации понижается с приближением к содержанию его в исходной смеси 0,687 мол. %, а по дифференциальной кривой 2 видно, что он почти полностью исчерпывается при конверсии 65—70 %. Следовательно, при данной концентрации пермономера в исходной смеси выше этой конверсии бутадиенстирольный

Таблица 3
Состав тройных сополимеров

Мономеры	Исходное содержание мономера, мол. %	Глубина полимеризации, %	Содержание в сополимере С и Н (среднее из двух определений), вес. %	Показатели преломления n_{D}^{20}	Состав сополимеров, мол. %	
					вычислен при начальной конверсии 1—2%	найден при конверсии 60,1—60,5%
Бутадиен	84,339	60,2	89,25;	1,5326	88,200	86,413
Стирол	14,998		10,12		11,496	13,226
Пермономер VI	0,663				0,304	0,361
Бутадиен	83,637	60,5	89,00;	1,5327	87,887	85,938
Стирол	15,186		10,33		11,748	13,414
Пермономер VI	1,177				0,565	0,648
Бутадиен	82,917	60,1	88,12;	1,5330	87,148	85,056
Стирол	15,378		10,35		12,031	13,838
Пермономер VI	1,705				0,821	1,106
Бутадиен	84,318	60,2	89,11;	1,5323	87,244	85,717
Стирол	14,995		10,02		11,231	13,178
Пермономер III	0,687				1,525	1,105
Бутадиен	83,605	60,1	88,70;	1,5320	86,487	84,802
Стирол	15,180		9,97		11,238	13,180
Пермономер III	1,214				2,274	2,018
Бутадиен	82,870	60,2	88,25;	1,5318	84,843	83,445
Стирол	15,370		9,85		11,349	13,336
Пермономер III	1,757				3,808	3,219

каучук образуется без перекисных групп. Момент полного исчерпывания пермономера можно, естественно, сдвинуть в сторону большей конверсии путем увеличения его концентрации в исходной смеси.

Таким образом, синтезированные этим методом перекисно-функциональные каучуки по содержанию перекисных групп являются неоднородными и, очевидно, для более равномерного распределения этих групп в макромолекулах необходимо вводить пермономер по ходу процесса сополимеризации, как это рекомендуется для получения карбоксильных каучуков [20].

Исследование инициированной сополимеризации пермономеров и влияние их на свойства полимеров. Мы изучали сополимеризацию смеси бутадиена 67,5—73,0; стирола 25,0; пермономера 2,0—7,5 вес. %, причем с алканалкинперекисями III, IV и V в щелочных при 5° и акрилатдиалкилперекисями VI, VII и VIII в кислых эмульсиях при 30° с использованием упомянутых выше соответствующих окислительно-восстановительных систем с применением кумилгидроперекиси в качестве инициатора. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что изученные дитретичные алканалкинперекиси сополимеризуются примерно с одинаковой скоростью — 5,4—5,5%/час независимо от их строения и концентрации, вследствие отсутствия у них

Таблица 4

Характеристика сополимеризации пермономеров и свойств трехкомпонентных полимеров

Пермо- номеры	Содержа- ние пер- монаомера в исход- ной смеси, вес. %	Содержа- ние регу- лятора, вес. %	Скорость сополиме- ризации, %/час	Глубина преираще- ния, %	Содержа- ние ак- тивного кислоро- да, %	Характе- ристиче- ская вязкость	$M \cdot 10^{-3}$	Содержа- ние не- растворимой фрак- ции в по- лимере, %
III	2,0	0,10	5,4—5,5	60,2	0,21	3,350	556,4	1,8
	2,0	0,12	5,4—5,5	60,1	0,23	2,532	364,6	—
	3,5	0,10	5,4—5,5	61,2	0,38	3,599	612,0	2,3
	3,5	0,12	5,4—5,5	60,5	0,42	2,425	340,7	—
	5,0	0,10	5,4—5,5	61,0	0,48	2,984	468,0	4,9
	5,0	0,12	5,4—5,5	60,3	0,51	2,206	296,1	—
	7,5	0,10	5,4—5,5	62,0	0,69	2,643	389,0	6,7
	7,5	0,12	5,4—5,5	60,1	0,68	2,288	312,9	—
IV	2,0	0,12	5,4—5,5	60,4	0,22	1,791	200,0	—
V	2,0	0,12	5,4—5,5	59,8	0,18	2,769	417,0	—
VI	2,0	0,10	6,17	60,5	0,26	3,412	572,2	2,3
	3,5	0,10	6,59	60,1	0,37	3,360	560,4	3,6
	3,5	0,12	6,59	60,0	0,34	2,421	340,7	1,1
	5,0	0,10	7,43	60,3	0,46	3,270	537,2	5,4
	7,5	0,10	7,61	59,2	0,65	3,122	502,3	8,5
VII	3,5	0,10	5,87	58,0	0,25	3,391	567,0	3,3
VIII	3,5	0,10	6,02	59,1	0,22	3,373	561,8	3,4

способности к самоинициированию. Однако с концентрацией III несколько понижается молекулярный вес [21] растворимой части сополимера с $550,4 \cdot 10^{-3}$, одновременно наблюдается увеличение нерастворимой фракции [22] с 1,8 до 6,7 %. При повышении содержания регулятора додецилмеркаптана с 0,1 до 0,12 % молекулярный вес сополимера значительно понижается, но почти не изменяется с концентрацией пермонаомера, при этом образования нерастворимой фракции не наблюдается.

Первично-третичная 2-акрилатэтил-трет.бутилперекись VI сополимеризуется с повышением скорости от 6,17 до 6,61 %/час при увеличении концентрации ее от 2,0 до 7,5 % в смеси, что связано с наличием у нее способности к самоинициированию, хотя и слабо выраженной, как отмечалось выше. Молекулярный вес сополимера с увеличением ее концентрации изменяется незначительно — от 572,2 до $502,3 \cdot 10^{-3}$, но нерастворимой фракции образуется несколько больше (от 2,3 до 8,5 %), чем с пермонаомером III. Возможно, это связано с повышением температуры с 5 до 30°, а также с самоинициирующей способностью этой перекиси. Остальные пермонаомеры этого типа (VII и VIII) в сополимеризации данной системы вели себя так же, как и VI.

Таким образом, выяснено, что исследованные нами дитретичные алкен-алкинперекиси и первично-третичные акрилатдикалилперекиси несколько отличаются по зависимости скорости сополимеризации от их концентрации в исходной смеси, которая несколько повышается с концентрацией последних. По влиянию их на молекулярный вес образующегося полимера они существенно не различаются.

Наряду с этим было выяснено изменение молекулярного веса с глубиной сополимеризации в присутствии пермонаомера III (2 вес. %) по сравнению с бинарным бутадиенстирольным сополимером. Из рис. 5 видно, что молекулярный вес пероксидатного сополимера (кривая 1) выше по сравнению с неперекисным (кривая 2), и с глубиной полимеризации у первого он повышается в большей степени, чем у второго.

Следовательно, изученные перекисные мономеры во время сополимеризации вызывают заметное структурирование сополимеров (см. рис. 5 и табл. 4); количество нерастворимой фракции возрастает с концентрацией пермономера. Однако структурирование перекисных сополимеров не ярко выражено, и оно не препятствует переработке синтезированных таким методом пероксидатных каучуков в бессерные резины.

Были изучены также ИК-спектры полученных пероксидатных каучуков с целью доказать вхождение в макромолекулы пермономерных остатков. ИК-спектры, приведенные на рис. 6, были сняты на спектрофотометре ИКС-14 в области $500-3000\text{ cm}^{-1}$, и полосы поглощения 1240 , 1190 и 1154 cm^{-1} отнесены к колебаниям перекисной цепочки $-\text{C}-\text{OO}-\text{C}-$ согласно данным Большакова и др. [23]. Эти полосы не наблюдаются у неперекисного бутадиенстирольного сополимера; при структурировании же полимера путем нагревания они исчезают в результате разрушения перекисных связей. В пероксидатных каучуках, полученных с пермономером VI, обнаруживается присутствие последнего по полосе колебания карбонильной группы 1734 cm^{-1} [24], а пермономер III обнаруживается по валентным колебаниям ацетиленовой связи 2218 cm^{-1} [25], что доказывает не участие ее в реакции сополимеризации. Наряду с этим измерения показывают, что интенсивность указанных полос поглощения возрастает с концентрацией пермономера, и поэтому можно проводить количественные определения последних.

Выводы

1. Исследована сополимеризация диметилвинилэтинилметил-, диметилизопропенилэтинилметил-, метилфенилвинилэтинилметил-, 2-акрилатэтил-, 2-метакрилатэтил-, 2-метил-2-акрилатэтил-трет. бутилперекисей со смесью бутадиена-1,3 и стирола. Определены константы сополимеризации первых представителей данных рядов и изучен состав бинарных и трехкомпонентных систем.

2. Показано, что в окислительно-восстановительных системах самоинициирующая активность перекисных мономеров зависит от их типа и строения и изменяется симбатно скорости реакции пермономеров с ионами двухвалентного железа.

3. Выяснено, что в процессе сополимеризации перекисные мономеры проявляют некоторую склонность к разветвлению растущих цепей и структурированию сополимеров, которая несколько возрастает с глубиной полимеризации.

4. Установлено, что для получения перекисно-функциональных каучуков более перспективными являются дитретичные алкеналкинперекисные мономеры, принимающие незначительное участие в реакциях инициирования, разветвления и структурирования.

Львовский политехнический
институт

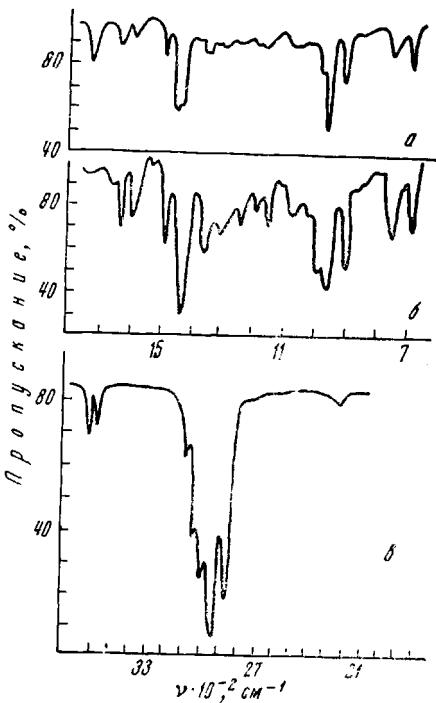


Рис. 6. ИК-спектры пероксидатных сополимеров с содержанием 7,5% пермономеров:

a — IV; *b* — III (NaCl) и *c* (призма LiF)

Поступила в редакцию
18 II 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, Каучук и резина, 1966, № 12, 6.
2. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, М. Р. Виленская, Каучук и резина, 1968, № 11, 5.
3. Л. С. Чуйко, Т. И. Юрженко, А. А. Киричек, Г. А. Петровская, Вестник ЛоЛПИ, Химия и химическая технология, 1968, № 30, 73.
4. Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Л. С. Чуйко и др., Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1969, 477.
5. Ю. Н. Никитин, Е. П. Копылов, Л. В. Космодемьянский, Э. Г. Лазарянц, Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, Тезисы докладов VII научно-технической конференции по вопросам химии и технологии резин, Ярославль, 1968, стр. 23.
6. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, М. Р. Виленская, Авт. свид. № 175950, 1960; Бюлл. изобретений, 1965, № 21, 16.
7. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, В. А. Осецкая и др., Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 64.
8. Т. И. Юрженко, В. А. Федорова, Ж. органич. химии, 1, 688, 1965.
9. В. А. Федорова, Т. И. Юрженко, Ж. органич. химии, 2, 429, 1966.
10. Т. И. Юрженко, Г. А. Петровская, Л. П. Мамчур, Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 75.
11. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хуторской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
12. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская и др. Сб. Успехи химии органических перекисных соединений и аутоокисления, изд-во «Химия», 1969, стр. 59.
13. Т. И. Юрженко, Э. И. Хуторской, М. Р. Виленская, Ж. органич. химии, 5, 1388, 1969.
14. L. S. Silberg, D. Swerdlow, Analyt. Chem., 30, 385, 1958.
15. И. И. Радченко, С. Л. Фишер, В. В. Корчмарек и др., Каучук и резина, 1964, № 5, 5.
16. Т. И. Юрженко, В. А. Пучин, Заводск. лаб., 21, 205, 1955.
17. Анализ продуктов производства синтетических каучуков, изд-во «Химия», 1964.
18. F. R. Mayo, L. W. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
19. T. Alfrey, G. Goldfinger, J. Chem. Phys., 12, 322, 1944.
20. Б. А. Долгопольский, Е. И. Тинякова, В. Н. Рейх, Т. Г. Журавлева, Г. П. Белоновская, Каучук и резина, 1967, № 3, 11.
21. А. И. Шатеншнейдер, Ю. П. Вырский и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, 1964.
22. В. О. Рейхсфельд, Л. Н. Еркова, В. Л. Рубан, Лабораторный практикум по синтетическим каучукам, изд-во «Химия», 1967.
23. Г. Ф. Больщаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан, ИК-спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений, изд-во «Химия», 1967.
24. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, изд-во «Мир», 1957.
25. К. Наканиси, ИК-спектры и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1965.

AN INVESTIGATION OF THE POLYMERIZATION OF PEROXIDE MONOMERS WITH A BUTADIENE-1,3-STYRENE MIXTURE AND A STUDY OF THEIR POLYMERS

*T. I. Yurzhenko, L. S. Chuk, A. A. Kirichek,
A. N. Karpenko, L. P. Mamchur*

Summary

The copolymerization of the peroxide monomers: alkenalkyne type $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}) - \text{C} = \text{C} - \text{C}(\text{R}')_2 - \text{OO} - \text{R}(\text{H})$ and acrylatedialkyl type $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}) - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}(\text{X}) - \text{CH}_2 - \text{OO} - \text{R}$, where $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ with butadien-1,3 and styrene resulting with the synthesis of rubbers containing functional peroxide groups was studied. The self-initiation capacity and copolymerization constants of these monomers and the composition and properties of the obtained triple copolymers were studied.