

ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНАЛКИННЫХ ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ В КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЕ

*В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, М. С. Британ,
Г. А. Петрозская, Л. П. Мамчур, Л. А. Косик*

Синтез перекиснофункциональных сополимеров представляет большой интерес, так как наличие в боковых цепях макромолекул активных групп открывает широкие возможности для получения разнообразных модифицированных полимеров.

Ранее нами было показано [1—4], что ненасыщенные перафиры, а также сложные эфиры диалкилперекисей в реакциях полимеризации проявляют две функции — мономеров и инициаторов и сополимеризуются с перекисными мономерами в конденсированной фазе и водных эмульсиях.

Предметом настоящей работы является исследование сополимеризации алкенаалкинных перекисных мономеров со стиролом и изучение строения образующихся активных сополимеров.

Изучена сополимеризация следующих алкенаалкинных пермономеров: диметилвинилэтинилметилгидроперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{OH}$ (I), с содержанием активного кислорода (O_2) 12,6% (теоретич. 12,68%); метилтретбутилвинилэтинилметилгидроперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{O}-\text{OH}$ (II), O_2 9,25% (теоретич. 9,51%); диметилвинилэтинилметилтретбутилперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (III), O_2 8,70% (теоретич. 8,78%); метилтретбутилвинилэтинилметилтретбутилперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (IV), O_2 7,05% (теоретич. 7,13%); β -оксиэтилдиметилвинилэтинилметилперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (V), O_2 9,1% (теоретич. 9,4%); β -ацетатэтилдиметилвинилэтинилметилперекиси $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{OC}-\text{CH}_3$ (VI), O_2 7,9% (теоретич. 7,53%).

Стирол после очистки имел т. кип. $35-36^\circ/2-3$ мм; d_4^{20} 0,9067 (по литературным данным 0,9074); n_D^{20} 1,5458 (по литературным данным 1,5462).

Сополимеризацию изучали в dilatометрах при разных соотношениях мономеров; содержание активного кислорода в исходных пермономерах [5] и полимерах контролировали иодометрически.

Результаты исследования и их обсуждение

Алкенаалкинные полимеризующиеся перекиси представляют собой новый тип мономеров, и характерной особенностью их является то, что они содержат в молекулах —O—O— группы и сопряженные $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -системы. Причем наличие лабильных перекисных связей обуславливает самоиницирование, а полимеризация обеспечивается сопряженной системой.

В силу отмеченных структурных особенностей данные ненасыщенные перекиси самопроизвольно полимеризуются [6] даже при 0° , образуя перекиснофункциональные полимеры.

Представляло интерес изучить их сополимеризацию со стиролом в гомогенной системе; результаты исследований приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что самоиницирующая сополимеризация алкенаалкинной гидроперекиси I протекает значительно быстрее, чем с аналогичными по структуре перекисями III—VI. Причем в пределах перекисных мономеров также наблюдаются определенные закономерности для скоростей сополимеризации. Так, первично-третичные перекиси V и VI сополимеризуются быстрее, чем дитретичные — III и IV. Такой характер поведе-

ния связан с их термической устойчивостью и разной способностью генерировать свободные радикалы.

Вместе с тем, как показывают данные, приведенные в табл. 1, скорость сополимеризации алкеналкильных пермономеров со стиролом, подобно перакрилатам [3], зависит от состава мономеров в смеси. Причем образующийся в процессе синтеза перекисностирольный сополимер также может принимать участие в процессах иницирования наряду с алкеналкильным пермономером.

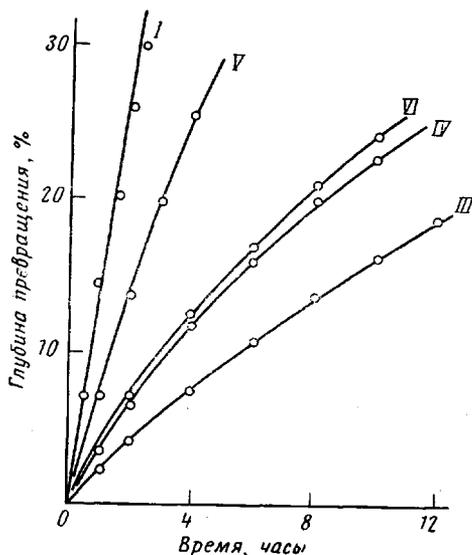


Рис. 1. Скорость сополимеризации перекисных мономеров I, III—VI со стиролом при 70° и концентрации 5 мол.%

Таким образом, своеобразие сополимеризации пермономеров со стиролом состоит в том, что в силу наличия двух источников генерации свободных радикалов как со стороны мономер-инициаторов, так и перекисных сополимеров создается в системе высокая концентрация активных фрагментов, которые усиливают индуцированный [7] их распад.

Действительно, как показывают результаты опытов (табл. 1), при увеличении содержания пермономеров в смеси характеристическая вязкость и молекулярный вес перекисностирольных сополимеров сильно понижается, что связано с повышенным обрывом кинетических цепей.

Изучение полученных активных сополимеров мы проводили с помощью химических и физико-химических методов. Очистка пересополимеров производилась путем двукратного переосаждения (растворитель — бензол, осадитель — метанол), а некоторые образцы подвергали экстракции в аппарате Сокслета в течение 6—10 час. и затем сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Было установлено, что во всех пероксидатных сополимерах сохраняются —O—O—группы; расчеты показали, что, например, при содержании в исходной смеси диметилвинилэтилметилгидроперекиси 1 и 5 мол.% на одно звено пермономера приходится соответственно 72 и 15 звеньев стирола.

ИК-спектры пермономеров снимали на двухлучевом спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl в виде капельного слоя, а пересополимеров — в виде пленок на призмах из NaCl и LiF.

Результаты этих исследований приведены в табл. 2, из которой видно, что в ИК-спектрах пермономеров I и III наблюдаются частоты поглощения C=C-связи — 1602 и 1614 $см^{-1}$ соответственно. У алкеналкильного спирта аналогичной структуры обнаружена частота поглощения 1613 $см^{-1}$. Эти данные согласуются с исследованиями других авторов [8—10], изучавших ИК-спектры алкеналкильных спиртов и их эфиров ($\nu = 1609$ $см^{-1}$), а также углеводов ($\nu = 1605$ $см^{-1}$), содержащих в молекулах сопряженную систему C=C—C≡C. Однако в пермономерах нам не удалось обнаружить частот колебаний, характерных для ацетиленовой связи ($\nu = 2239$ $см^{-1}$). Это, очевидно, связано с образованием в молекулах псевдоцентра симметрии, относительно которого колебания тройной связи становятся симметричными и малоактивными [11].

Валентным колебаниям O—O-группы в диметилвинилэтилметилтрет-бутилперекиси приписывается полоса 865 $см^{-1}$, а диметилвинилэтилметилгидроперекиси — 883 $см^{-1}$.

Таблица 1

Характеристика сополимеризации пермономеров и их полимеров

Состав смеси	T, °C	Содержание пермономера в смеси, мол. %	Скорость сополимеризации, %/час	Глубина полимеризации, %	Активный кислород в сополимере, %	[η]	Молекулярный вес
Стирол + I	60	1	2,1	30,5	0,21	0,434	88500
		2	3,1	31,5	0,41	0,300	50600
		5	4,5	32,0	0,95	0,183	25400
		10	7,1	35,3	1,66	0,133	16300
	70	1	4,7	28,6	0,20	0,408	77500
		2	8,7	30,5	0,40	0,238	36600
		5	12,1	30,2	0,93	0,166	22200
		10	19,6	29,5	1,60	0,108	12300
Стирол + II	60	1	2,9	30,3	0,30	0,343	60900
		2	3,8	30,3	0,64	0,249	39000
		5	6,0	30,1	1,15	0,171	23200
		10	8,7	30,5	1,88	0,123	14700
Стирол + III	70	1	0,95	27,0		0,970	258200
		2	1,10	31,0		0,750	180700
		5	1,50	32,1		0,370	67600
		10	2,10	32,2		0,268	43300
	80	5	2,7	29,9		0,369	67500
		10	3,3	30,2		0,214	31600
	90	10	7,6	30,7		0,195	27800
Стирол + IV	70	1	1,5	29,7		1,157	329600
		2	1,9	31,0		0,615	137100
		5	2,1	29,4		0,370	67600
	90	10	2,0	28,4		0,299	50400
		5	17,5	35,0		0,263	42200
		10	20,0	30,2		0,194	27500
Стирол + V	70	1	3,1	30,8		0,578	106200
		2	4,0	32,0		0,386	71900
		5	6,0	30,8		0,261	41900
		10	8,0	32,0		0,143	18100
Стирол + VI	70	5	1,8	30,1		0,277	45800
		10	2,4	29,3		0,170	2290

Таблица 2

ИК-спектры пермонономеров и перекиснофункциональных сополимеров

Соединение	Частоты, см ⁻¹				
	(C=C) ν	(C≡C) ν	(C—O) ν	(O—O) ν	(O—H) ν
H ₂ C=CH—C≡C—C (CH ₃) ₂ —O : OH	1602	—	1256	883	3400
H ₂ C=CH—C≡C—C (CH ₃) ₂ —OH	1613	—	1240	—	3328
H ₂ C=CH—C≡C—C (CH ₃) ₂ —O : O—C (CH ₃) ₃	1614	—	1274	865	—
~CH ₂ —CH~ C C—C (CH ₃) ₂ —O : OH	—	2235	1260	821	3540 * 3363 **
~H ₂ C—CH~ C C—C (CH ₃) ₂ —O : O—C (CH ₃) ₃	—	2235	1260	876	—

* Свободная.

** Связанная водородными связями.

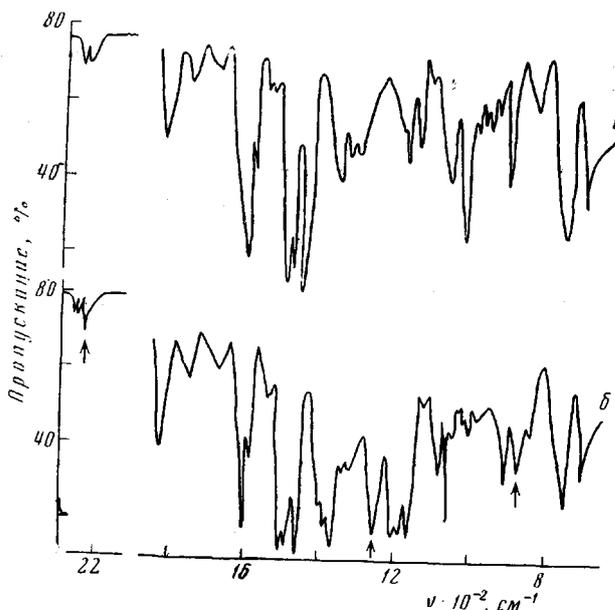


Рис. 2. ИК-спектры полистирола (а) и сополимера (стирол 90% + 10% III) (б)

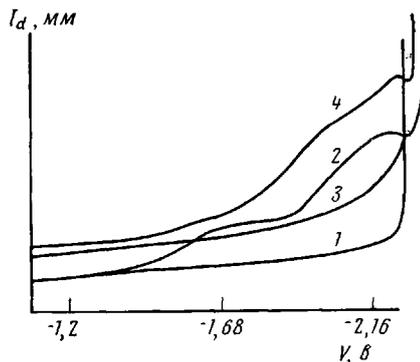


Рис. 3. Полярографические кривые:

1—фон; 2 — пермономер III ($0,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3 — полистирол; 4 — сополимер (стирол + 10% III) — 0,078% раствора

Наконец, колебания в диметилвинилэтинилкарбиноле — 3328 см^{-1} , а также у диметилвинилэтинилметилгидроперекиси — 3400 см^{-1} можно отнести к O—N -группе, и эти частоты не обнаружены у перекисного мономера.

При рассмотрении перекиснофункциональных сополимеров (рис. 2 и табл. 2), в отличие от пермономеров, в ИК-спектрах четко проявляется частота 2235 см^{-1} , характеризующая валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи. Кроме того, в персополимерах обнаружены частоты 821 и 876 см^{-1} , которые могут быть отнесены к —O—O— -связям.

Для получения дополнительной информации о строении элементарного звена полимеров, содержащих —O—O— -группы, был использован полярографический метод. Исследования пероксидатных сополимеров проводили на полярографе ОН-101 (Венгрия) с характеристикой капилляра $m^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с} = 1,44 \text{ мг}^2/\text{с} \cdot \text{сек}^{-1/2}$ при $25 \pm 0,3^\circ$ с донным анодом при чувствительности $1 \cdot 10^{-2} \text{ а/мм}$ в бескислородных условиях.

В качестве растворителя использовали смесь, состоящую из диметилформамида и бензола (3 : 1), фоном служил 0,05 н. раствор подистого тетраэтиламмония.

Из рис. 3 следует, что при восстановлении диметилвинилэтилметилтретбутилперекиси (кривая 2) наблюдается две полуволны: $-1,54$ и $-1,96$ в. Можно предположить, что вначале происходит восстановление поляризованной $>C=C<$, а затем $-O:O-$ связей. Эти наблюдения подтверждаются тем, что перекисностирольный сополимер (кривая 4) образует только одну полуволну — $E_{1/2} = 1,92$ в, очевидно, вследствие восстановления $-O-O-$ связей, находящихся в боковых цепях макромолекул; характер этой кривой отличается от кривой 3, отвечающей полистиролу.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение, что процесс самоиницированной сополимеризации алкеналкильных пермономеров протекает селективно по винильной группе без участия ацетиленовой связи.

Кроме того, показано, что при сополимеризации пермономеров со стиролом образуются активные сополимеры, и их можно в дальнейшем использовать для синтеза привитых и структурированных полимеров.

Выводы

1. Исследована сополимеризация алкеналкильных перекисных мономеров со стиролом в конденсированной фазе.
2. Показано, что самоиницирующая сополимеризация пермономеров протекает селективно по винильной группе без участия ацетиленовой связи.
3. С помощью ИК-спектров и полярографии выяснена структура перекиснофункциональных сополимеров.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
5 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Ю р ж е н к о, В. А. П у ч и н, С. А. В о р о н о в, Докл. АН СССР, 164, 1335, 1965.
2. В. А. П у ч и н, Т. И. Ю р ж е н к о, С. А. В о р о н о в, М. С. Б р и т а н, Высокомолек. соед., Б9, 831, 1967.
3. В. А. П у ч и н, Т. И. Ю р ж е н к о, С. А. В о р о н о в, М. С. Б р и т а н, Высокомолек. соед., Б10, 530, 1968.
4. В. А. П у ч и н, Т. И. Ю р ж е н к о, А. И. К о ж а р с к и й, Н. Н. К у к а р и н а, Высокомолек. соед., А11, 789, 1969.
5. L. S. S i l b e r t, D. S w e r n, Analyt. Chem., 30, 258, 1958.
6. В. А. П у ч и н, Диссертация. 1970.
7. В. А. П у ч и н, Т. И. Ю р ж е н к о, О. Е. Б о й с а н, Л. М. А п а р о в и ч, Укр. химич. ж., 33, 478, 1967.
8. И. А. М а р е т и н а, А. А. П е т р о в, Ж. общ. химии, 32, 127, 1962.
9. Ю. Г. К р я ж е в, З. А. О к л а д н и к о в а, А. В. Р ж е п к а, Э. И. Б р о д с к а я, М. Ф. Ш о с т а к о в с к и й, Высокомолек. соед., А10, 2366, 1968.
10. Э. И. Б р о д с к а я, Ю. Г. К р я ж е в, Н. И. Ш е р г и н а, З. А. О к л а д н и к о в а, Высокомолек. соед., Б10, 895, 1968.
11. J. H. W o t u z, F. A. M i l l e r, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.

УДК 541.64:620.183

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ ГРЕБНЕОБРАЗНОГО СТРОЕНИЯ В ВЫСОКОЭЛАСТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ

Н. А. Платэ, В. П. Шибав, В. С. Петрухин

Изучение структуры полимеров с длинными боковыми ответвлениями (полиалкилакрилаты, поли- α -олефины, простые и сложные поливинилалкиловые эфиры и т. п.) показало, что их кристаллизация осуществляется за счет упаковки боковых метиленовых ответвлений с образованием словесных структур по типу смектической формы жидких кристаллов [1—3].