

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛКЕНАЛКИННЫХ ПЕРЕКИСНЫХ МОНОМЕРОВ СО СТИРОЛОМ НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

*В. А. Пучин, М. С. Британ, С. А. Воронов,  
Л. Я. Сказина, Л. П. Мамчур, Л. А. Косик*

Ранее нами было показано, что винильные и диеновые мономеры образуют с перекисными мономерами при невысоких глубинах полимеризации линейные реакционноспособные сополимеры [1, 2], которые можно использовать для получения модифицированных сополимеров [3] и бессерных вулканизатов [4].

Цель настоящей работы — исследование особенностей сополимеризации перекисных мономеров со стиролом на глубоких стадиях превращения.

Таблица 1

Характеристики ААП

Название	Формула	Условное обозначение	Содержание активного кислорода, %	
			найдено	вычислено
Диметилвинилэтинилметил- гидроперекись	$H_2C=CH-C\equiv C--C(CH_3)_2-OOH$	ААП-1	12,60	12,68
Метилтрет. бутилвинилэти- нилметилгидроперекись	$H_2C=CH-C\equiv C--C[CH_3C(CH_3)_3]-OOH$	ААП-2	9,25	9,51
Диметилвинилэтинилме- тилтрет.бутилперекись	$H_2C=CH-C\equiv C--C(CH_3)_2-OO-C(CH_3)_3$	ААП-3	8,70	8,78
Метилтрет. бутилвинилэти- нилметилтрет. бутилпе- рекись	$H_2C=CH-C\equiv C--C[CH_3C(CH_3)_3]--OO-C(CH_3)_3$	ААП-4	7,05	7,13

Характеристики используемых алкеналкениных перекисей (ААП) приведены в табл. 1.

Стирол очищали по методу [5]; его константы совпадали с литературными. Скорость сополимеризации изучали в дилатометрах и ампулах при разных соотношениях мономеров, а молекулярный вес полимеров определяли вискозиметрически [6]. ИК-спектры перекисофункциональных сополимеров снимали на двухлучевом спектрометре ИКС-14 в виде пленок из бензольного раствора на призмах NaCl и LiF.

### Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью алкеналкениных перекисей и гидроперекисей является то, что они способны проявлять свойства и мономеров, и инициаторов.

Из табл. 2 видно, что по скорости сополимеризации третичные перекисные мономеры различаются. Так ААП-1 и ААП-2 сополимеризуются со стиролом быстрее, чем близкие по структуре ААП-3 и ААП-4. Кроме того, при замене у  $\alpha$ -углеродного атома пермономеров ААП-1 и ААП-3 метильной группы на трет.бутильную (ААП-2 и ААП-4) скорость реакции возрастает. Таким образом, иницирующая активность и скорость сополимеризации алкеналкениных перекисных мономеров зависят от разветвленности углеводородного радикала, связанного с перекисной группой. Наряду с этим характеристическая вязкость по ходу превращения возрастает, а содержание активного кислорода в перекисностирольных сополимерах понижается. Это значит, что иницирование в начальной стадии сополимеризации протекает за счет термического распада групп  $-O:O-$  перекисного

Таблица 2

## Сополимеризация перекисных мономеров со стиролом и характеристики сополимеров

ААП	T, °C	ААП, мол. %	Время полимеризации, часы	Глубина превращения, %	$[\eta]$ , дл/г	Активный кислород*, вес. %
ААП-1	60	5	1,5	10,7	0,166	1,35
			11	49,0	0,202	0,90
			20	70,0	0,222	0,87
	60	1	6	28,6	0,408	0,20
			11	46,5	0,448	0,15
			19	69,1	0,498	0,13
			28	91,2	0,573	0,10
	70	2	3,5	30,5	0,238	0,40
			7	50,2	0,255	0,37
			11	68,0	0,294	0,33
			16	90,5	0,345	0,32
	70	5	2,5	30,2	0,166	0,93
5			52,5	0,170	0,90	
15			90,0	0,241	0,64	
70	10	2	29,5	0,108	1,60	
		4	48,9	0,124	1,50	
		10	90,0	0,154	1,21	
ААП-2	60	5	1	9,1	0,166	1,4
			5	30,1	0,171	1,15
			9	50,2	0,190	1,10
	80	5	4	11,3	0,366	0,77
			18	49,6	0,373	0,66
			38	90,0	0,392	0,50
ААП-3	80	10	3	10,5	0,210	1,40
			16	50,5	0,237	1,13
			32	90,0	0,258	0,93
	90	10	1,5	10,2	0,192	1,07
			6,5	49,4	0,199	0,92
			14	90,0	0,227	0,80
ААП-4	90	5	0,5	12,3	0,259	0,41
			2	35,0	0,263	0,37
			3	48,8	0,271	0,35

\* Определяли иодометрически [7] для сополимеров ААП-1 и ААП-2 с точностью  $\pm 0,8-1,0\%$ , для ААП-3 и ААП-4  $\pm 5-7\%$ .

Таблица 3

## Характеристика газообразных продуктов, полученных на глубоких стадиях превращения при 70°

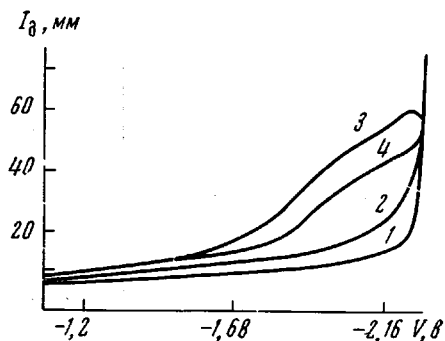
90 мол. % стирола + 10 мол. % ААП	Конверсия, %	Состав компонентов в газе, об. %							
		метан	этан	пропан	бутан	изобутан	пентан	изопентан	олефины
ААП-1	80	97,2	0,15	0,27	0,03	0,03	0,64	0,04	1,31
ААП-2	75	22,25	0,87	2,91	0,87	48,25	—	22,15	2,60

мономера; в дальнейшем первичные радикалы вызывают рост цепи с образованием перекисностирольных сополимеров.

Интересно отметить, что по ходу накопления пероксидатных сополимеров в системе, они также могут частично генерировать свободные радикалы различной активности за счет участия в реакции боковых перекисных связей. Особенностью сополимеризации является и то, что до глубины пре-

вращения 45—50% не наблюдается газовой выделения, а в дальнейшем отмечается постепенное выделение газообразных продуктов. Газообразные продукты определяли хроматографическим методом [7].

Из табл. 3 видно, что состав газообразных продуктов зависит от структуры перекисных сомономеров. Так, при сополимеризации стирола с ААП-1 основным компонентом газовой смеси является метан (97,2%).



Полярографические волны полимеров на фоне 0,05 н.  $[(C_2H_5)_4NI]$  в смеси ДМФА — бензол (3 : 1).  $I_d$  (мм) — предельный диффузионный ток (10 мм = 1 мкА); чувствительность прибора  $1 \cdot 10^{-7}$  а/мм:

1 — фон; 2 — полистирол; 3 — перекиснофункциональный сополимер, выход 25%; 4 — перекиснофункциональный сополимер, выход 80% при концентрации 0,078%

В структурном отношении ААП-2 отличается от предыдущего только наличием трет.бутильной группы у  $\alpha$ -углеродного атома; но, как видно, выход метана резко понижается (22,25%) и увеличивается содержание *изо*-бутана (48,25%) и *изо*-пентана (22,15%). Приведенные данные согласуются с результатами исследований Шостаковского с сотр. [8], изучавших распад неперекисных полимеров аналогичной структуры.

Образование других углеводородов можно отнести за счет протекания сопряженных реакций, связанных с термическим разложением перекисных мономеров и перекиснофункциональных сополимеров в полимерно-мономерных системах.

Таблица 4

ИК-спектроскопическая характеристика перекиснофункциональных сополимеров стирола и ААП

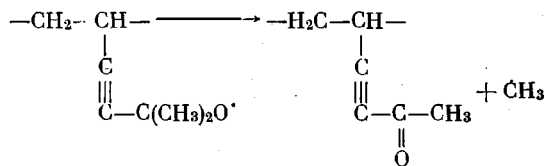
ААП	Конверсия, %	Частоты валентных колебаний, $cm^{-1}$				
		(O:O)v	(C—O)v	(C=O)v	(C≡C)v	(OH)v
ААП-1	25	821	1260	—	2235	3540 * 3363 **
	80	821	1260	1718	2235	3525 * 3363 **
ААП-2	25	876	1260	—	2235	—
	80	879	1255	1722	2235	—

\* Свободная.

\*\* Связанная водородными связями.

ИК-спектроскопическая характеристика сополимеров приведена в табл. 4, из которой следует, что основные частоты поглощения для гидроперекисно- и перекисностирольных сополимеров, выделенных при глубине превращения 25 и 80%, совпадают. Однако существенным различием является то, что в данных сополимерах, полученных на глубоких стадиях превращения, дополнительно обнаружены полосы (для гидроперекисного — 1718 и перекисного — 1722  $cm^{-1}$ ), которые можно отнести к валентным ко-

лебаниям группы C=O, образовавшейся вследствие диспропорционирования макрорадикала



Полярографические исследования (рисунок) дополнительно указывают на участие групп —O:O— сополимеров в химических превращениях. Так, в перекисностирольном сополимере (10% АПП-3), выделенном при конверсии 25%, получена волна высотой 25 мм (кривая 3) с полуволновым потенциалом  $E_{1/2}=1,92$  в, а при конверсии 80% — высотой 16 мм (кривая 4).

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию  
5 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, *Высокомолек. соед.*, **Б10**, 530, 1968.
2. В. А. Пучин, *Диссертация*, 1970.
3. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, А. И. Кожарский, Н. Н. Кукарина, *Высокомолек. соед.*, **А11**, 789, 1969.
4. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, Г. А. Блох, *Каучук и резина*, **12**, 6, 1966.
5. А. П. Григорьев, *Практикум по технологии полимеризационных пластических масс*, «Высшая школа», 1964.
6. А. И. Шатенштейн, Ю. В. Вырский, Н. А. Правикова и др., *Определение молекулярных весов полимеров*, «Химия», 1964.
7. Р. Д. Колесникова, Л. П. Егельская, *Препаративная газовая хроматография легких углеводородов*, «Химия», 1970.
8. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Т. И. Юшмакова, И. Д. Калихман, Е. Н. Байбородина, М. Ф. Шостаковский, *Высокомолек. соед.*, **А11**, 700, 1969.
9. I. S. Silbert, D. Swern, *Analyt. Chem.*, **30**, 258, 1958.

УДК 541.64:547 (538.141+313.2)

### ПОЛУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА СО СТИРОЛОМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

*Р. А. Тертерян, С. С. Леценко, С. Д. Лившиц,  
Ю. Л. Лелюхина, Н. С. Соболева, В. Н. Монастырский,  
В. Л. Карнов*

В настоящее время повышение радиационной стойкости полиэтилена (ПЭ) достигается тремя способами: введением в ПЭ добавок, представляющих собой мономерные вещества с ароматическими кольцами, смешением ПЭ с полистиролом (ПС) и прививкой стирола на ПЭ. Общим для всех трех способов является введение в ПЭ тем или иным путем веществ, содержащих ароматические кольца, что позволяет в два-три раза повысить стойкость ПЭ к радиационному воздействию. Это понятно, поскольку известно, что ПС, являясь одним из наиболее радиационноустойчивых высокополимеров (радиационно-химический выход реакции сшивания для ПС в ~100 раз меньше, чем для ПЭ), а также и другие ароматические соединения осуществляют защиту с помощью «эффекта губки» [1], при этом в первых двух случаях имеет место внешняя защита, т. е. за счет добавок, не входящих