

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕКИСНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
СООЛИГОМЕРОВ

Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, Т. И. Юрженко

Сополимеризацией алкеналкинперекисных мономеров с диеновыми и винильными мономерами синтезированы перекисно-функциональные бутидиеновые, бутадиен-стирольные, бутадиен-нитрильные соолигомеры, содержащие в боковых цепях макромолекул реакционно-способные перекисные группы. В процессе синтеза пероксиолигомеров изучены условия регулирования молекулярного веса соолигомеров, найдены оптимальные концентрации регулятора и изучен расход его по глубине полимеризации.

Цель данной работы — синтез сополимеризацией перекисных мономеров с диеновыми и винильными мономерами перекисно-функциональных олигомеров (жидких каучуков), содержащих в боковых цепях макромолекул переменное количество перекисных групп. Предполагалось, что такие реакционно-способные олигомеры могут одновременно обладать свойствами олигоперекисных вулканизующих агентов и пластификаторов резиновых смесей на стадии их приготовления и, таким образом, позволят создавать вулканизационную сетку новой структуры. Кроме того, они могут найти применение в процессах модификации различных типов резин и пластмасс.

Алкеналкинперекисные мономеры (ПМ) [1, 2]: диметилвинилэтинилметилгидроперекись (I) перегоняли при $35^\circ/0,5 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4780$, $[O]=12,6$ (вычислено 12,7%); метилдиметилвинилэтинилметилперекись (II) перегоняли при $42^\circ/1,0 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4560$, $[O]=11,5$ (вычислено 11,4%); диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекись (III) перегоняли при $28^\circ/0,5 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4482$, $[O]=8,7$ (вычислено 8,78%).

Бутадиен-1,3 (БД) очищали перегонкой, стирол (Ст) в очищенном виде имел т. кип. $30-32^\circ/10-11 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,5460$ (теоретич. 1,5462); акрилонитрил (АН) — т. кип. $38-40^\circ/180-200 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,3921$ (теоретич. 1,3911). Инициатор — моногидроперекись динизопропилбензола (МГП) — применялась в виде 29,5% окисида в пересчете на 100%.

Сополимеризацию проводили [3, 4] в щелочных эмульсиях с применением окислительно-восстановительной системы гидроперекись — железо — трилон — ронгалит. Регулирование молекулярного веса олигомера осуществляли трет.додецилмеркаптом (ДМ), который очищали перегонкой при $111-112^\circ/2,3 \text{ tor}$, $n_D^{20} 1,4482$.

Синтез перекисдатных соолигомеров в эмульсиях, несмотря на определенные трудности, связанные с выделением и очисткой олигомеров, является наиболее целесообразным, так как позволяет вследствие применения обратимых окислительно-восстановительных систем в минимальной степени избежать участия перекисных групп ПМ в побочных реакциях.

Инициированная сополимеризация ПМ с диеновыми и винильными мономерами [3, 4] протекает с вхождением перекисных групп в макромолекулярные цепи полимеров. Участие перекисных групп первономеров в побочных реакциях инициирования, разветвления и структурирования определяется их природой [5]. Вследствие низкой самоинициирующей способности ПМ II и III их сополимеризацию со смесью бутадиена и стирола проводили в присутствии дополнительного инициатора (МГП). Отдельны-

ми опытами было установлено, что из исследованных гидроперекисей: кумола, 1,1-дифенилэтана и дизопропилбензола, МГП является наиболее приемлемой для синтеза олигомеров в данных условиях и позволяет доводить глубину полимеризации до 96,0%.

Специфической особенностью исследуемых систем является наличие в них одновременно двух инициаторов: гидроперекиси и ПМ, различных не только по своей инициирующей активности, но и по механизму инициирования, так как в случае ПМ инициирование осложняется реакциями разветвления и структурирования, протекающими особенно интенсивно на глубоких стадиях полимеризации [5]. Все это, несомненно, сказывается на характере кинетических кривых сополимеризации для данных систем.

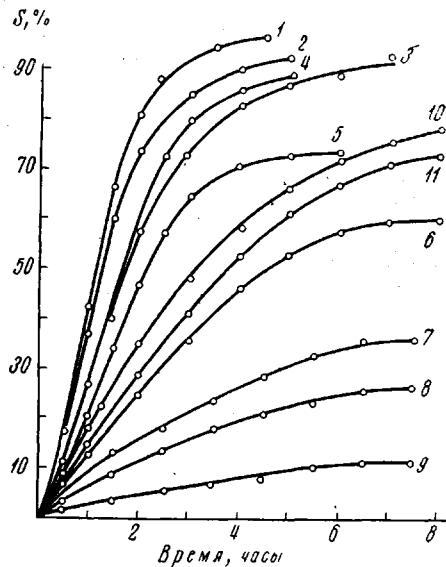


Рис. 1

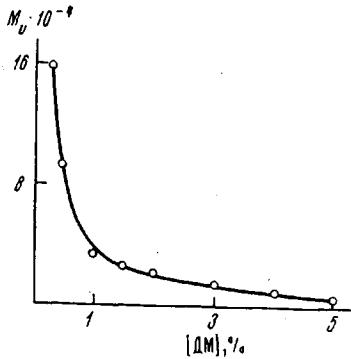


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика сополимеризации смеси БД – Ст – ПМ при концентрации перекисного мономера 10 (1, 5, 9); 20 (2); 30 (3, 6, 10, 11); 2 (4); 3,5 (7); 5 вес.% (8); 1–3 – ПМ III; 4–6 – ПМ II; 7–9 – ПМ I; 10 – БД – ПМ III; 11 – БД – АН – ПМ III

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса пероксиолигомеров от [ДМ]

Инициированную соополимеризацию тройной системы: БД–Ст–ПМ (I, II и III) изучали при 15° и концентрации ПМ 3,5–30,0%, инициатора (МГП) – 0,32% и регулятора цепи (ДМ) – 12,0%.

Скорость сополимеризации исследуемых тройных систем, как видно из рис. 1, с увеличением концентрации перекисного мономера падает, причем этот эффект возрастает в ряду ПМ: III < II < I. Природа ПМ оказывает существенное влияние на процесс сополимеризации смеси; так при сравнимых концентрациях скорость сополимеризации снижается в ряду ПМ: III > II > I. Обнаруженные закономерности связаны с реакционной способностью ПМ в окислительно-восстановительных системах [5].

Исследование зависимости регулирующего действия ДМ от его концентрации в системе БД – Ст – ПМ (70–25–5%) показало (рис. 2), что с концентрацией регулятора M_w , уменьшается особенно значительно при $[ДМ]=0,12–2,0$ вес. % (от 300 000 до 22 000 соответственно, т. е. более чем на порядок), затем эффективность регулятора несколько снижается. Как видно из рис. 2, для получения олигомеров с $M=10^2–10^4$ реакцию сополимеризации необходимо проводить при повышенных концентрациях ДМ ($>5,0$ вес. %). В связи с этим методом ампериметрического титрования [6] был изучен процесс расхода регулятора по глубине полимеризации при концентрации последнего 12,0 вес. % в системе БД – Ст – ПМ III.

Характер кривой на рис. 3 показывает, что хотя основная масса регулятора расходуется до конверсии 90%, незначительное его количество (~4% от исходного) остается даже при конверсии 98%. Поэтому процесс олигомеризации изучаемых систем необходимо проводить до более глубоких стадий превращения. С ростом концентрации ДМ в смеси БД – ПМ III от 10 до 12% количество неизрасходованного ДМ увеличивается от 3 до 18% от исходного, поэтому введение $\text{ДМ} > 12\%$ нецелесообразно.

Перекисно-функциональные олигомеры синтезировали сополимеризацией тройной смеси: пермономера (5–30%), бутадиена (60–90%) и стирола (10 и 25%) или акрилонитрила (10 и 18%) при 15° и $[\text{ДМ}] = 6–12\%$.

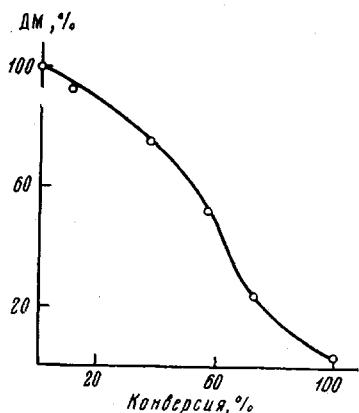


Рис. 3

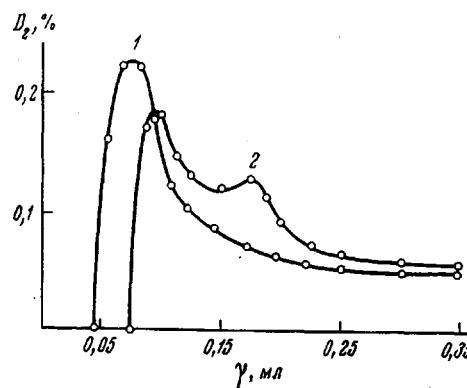


Рис. 4

Рис. 3. Расход ДМ по глубине полимеризации

Рис. 4. Кривые МВР бутадиен-стирольных пероксидатных соолигомеров, содержащих 5 (1) и 30% ПМ III (2); D – оптическая плотность среды, γ – объемная доля осадителя

Для получения сопоставимых данных молекулярные веса олигомеров определяли методами криоскопии с помощью термистров и термометра Бекмана в бензole. С ростом концентрации ПМ и регулятора цепи молекулярный вес полученных олигомеров (табл. 1) снижается, причем в основном за счет ДМ. Однако участие ПМ в реакции обрыва растущих цепей позволяет уменьшить исходное количество ДМ от 12 до 6%, что является весьма ценным.

ПМ I, как более реакционноспособный, чем ПМ II и III, в большей степени обрывает растущие цепи, поэтому при 30%-ном его содержании в исходной смеси процесс протекает на малую глубину (39%). Наблюдаемые более низкие молекулярные веса в бутадиеновой и бутадиен-нитрильной системах, по-видимому, объясняются большей долей обрыва цепи через инициатор, поскольку концентрация последнего в исследуемых системах больше, чем в бутадиен-стирольной.

Результаты элементного анализа сополимеров бинарной системы БД – ПМ III показывают, что 40–48% макромолекул содержат в качестве концевых групп фрагменты ДМ. По-видимому, в половине макромолекул обрыв и передача цепи проходят через ДМ, а в остальной части макромолекул – через перекисный мономер, инициатор и др.

МВР синтезированных пероксидатных бутадиен-стирольных соолигомеров изучали методом турбидиметрического титрования в системе диоксан – вода при 30° и начальной концентрации раствора олигомера 0,0125 г/дл. Характер дифференциальных кривых (рис. 4) свидетельствует о полидисперсности исследуемых соолигомеров. С ростом концентрации ПМ III соолигомер становится более полидисперсным, начало

высаждения и максимум на кривой смешаются в область меньших значений молекулярного веса, что объясняется возрастающей долей обрыва цепей перекисным мономером.

С увеличением концентрации ПМ в исходной смеси (табл. 1) содержание фрагмента ПМ в системе БД — ПМ III пропорционально возрастает, что указывает на вхождение ПМ в макромолекулярную цепь в большем количестве. Рассчитанный по определенным нами ранее константам сополимеризации [5] интегральный состав бутадиен-перекисных олигомеров удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными. Полученные результаты свидетельствуют о том, что пероксидатные олигомеры

Таблица 1
Характеристика сополимеризации бинарных и тройных систем
и свойств пероксидатных олигомеров

Соотношение мономеров в исходной смеси БД : Ст(АН) : ПМ, вес. %	Содержание ДМ в исходной смеси, вес. %	Конверсия, %	Свойства соолигомеров					
			d_4^{20}	D^{20}	содержание в соолигомере фрагментов, ПМ и ДМ, %		средний мол. вес (криоскопия)	
			БД	ПМ	ДМ			
БД — ПМ III								
9 : 0 : 1	12	88,0	0,908	1,5109	78,65	14,50	9,86	850
8 : 0 : 2	11	85,0	0,906	1,5090	66,94	23,10	9,96	750
7 : 0 : 3	10	84,5	0,914	1,5031	58,28	32,0	9,72	600
БД — ПМ II								
7 : 0 : 3	10	39,0	—	1,5050	—	—	—	320
БД — Ст — ПМ III								
7 : 2,5 : 0,5	12	95,0	0,945	1,528	—	—	—	1330
6,5 : 2,5 : 1	12	93,5	0,941	1,527	—	—	—	1100
7 : 1 : 2	12	92,5	0,931	1,514	—	—	—	900
6 : 1 : 3	12	95,6	0,925	1,513	—	—	—	800
6 : 1 : 3	10	92,6	—	—	—	—	—	800
6 : 1 : 3	10	84,0	—	1,512	—	—	—	—
6 : 1 : 3	8	82,0	—	—	—	—	—	1000
6 : 1 : 3	6	88,0	—	—	—	—	—	1600
БД — АН — ПМ III								
7,2 : 1,8 : 1	12	92,0	—	1,5012	—	—	—	900
7 : 1 : 2	12	90,0	—	1,5039	—	—	—	670
6 : 1 : 3	12	72,0	—	1,5045	—	—	—	720

являются неоднородными по содержанию перекисных групп, и их количество в макромолекулах с глубиной полимеризации значительно уменьшается, стремясь к исходному, причем на глубоких стадиях превращения соолигомер образуется практически без перекисных групп, так как основная масса пермономера израсходуется до конверсии порядка 90% вследствие большей активности ПМ при сополимеризации. Снижение концентрации ДМ и ПМ приводит к образованию на глубоких стадиях полимеризации более высокомолекулярных фракций олигомера, причем, как установлено, содержание перекисных групп в низкомолекулярных фракциях соответственно выше, чем в высокомолекулярных. Для получения более однородных по содержанию перекисных групп соолигомеров необходимо вводить ПМ в полимеризуемую смесь по ходу процесса полимеризации.

Таким образом, варьированием концентрации ПМ и ДМ можно получать пероксидатные олигомеры с заранее заданным количеством реакционноспособных перекисных групп и молекулярным весом.

В ИК-спектрах пероксидатного бутадиен-стирольного олигомера, снятых на спектрофотометре UR-10 в области $600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$, обнаружены полосы поглощения перекисной группы —O—O— (885 см^{-1}) и ацетиленовой связи —C≡C— (2228 см^{-1}), указывающие на наличие фрагментов ПМ в соолигомере.

Синтезированные пероксидатные олигомеры являются пластикатами резиновых смесей на стадии их приготовления; так, введение 10% бутадиен-стирольного олигомера с 30% ПМ в резиновую смесь на основе бутадиен-стирольного каучука повышает пластичность по Карреру последней с 0,41 до 0,61, причем с увеличением концентрации олигомера пластичность смесей возрастает.

Таблица 2

Свойства бессерных резин, вулканизованных бутадиен-стирольным олигомером с 30% ПМ, мономерной перекисью III и дикумилперекисью

Вулканизую- щий агент	Тип каучука	A *, вес. %	Темпера- тура, °C	Время вулкани- зации, мин.	Сопротив- ление разрыву, кГ/см ²	Удлинение, %	
						относи- тельное	оста- точное
Пероксидатный олигомер	СКС-30-АРПД	10	150	20	205	520	20
То же	СКЭП	20	170	15	164	780	35
Перекисный мономер III	СКС-30-АРПД	2	150	30	61	700	43
Дикумилпере- кись	СКС-30-АРПД	2	150	30	155	350	10

* A — содержание вулканизующего агента в резиновой смеси.

Пероксидатные жидкие каучуки были исследованы нами в процессах вулканизации бутадиен-стирольного (СКС-30-АРПД) и этилен-пропиленового (СКЭП) каучуков в стандартных резиновых смесях по сравнению с чистым ПМ III и дикумилперекисью. Как видно из табл. 2, олигопероксиды способны за счет введенных на стадии сополимеризации перекисных групп вулканизовать синтетические каучуки с образованием бессерных резин с хорошими физико-механическими свойствами, причем прочность резин из насыщенного каучука значительно ниже, чем из ненасыщенного.

Кроме того, прочность резин из бутадиен-стирольного каучука, вулканизованного пероксидатным олигомером, значительно выше, чем при использовании для вулканизации ПМ или дикумилперекиси.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
24 VII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хугорской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
2. Т. И. Юрженко, Э. И. Хугорской, М. Р. Виленская, Ж. органич. химии, 5, 1388, 1969.
3. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, М. Р. Виленская, Каучук и резина, 1968, № 11, 5.
4. Л. С. Чуйко, Диссертация, 1969.
5. Т. И. Юрженко, Л. С. Чуйко, А. А. Киричек, А. Н. Карпенко, Л. П. Мамчур, Высокомолек. соед., А13, 1669, 1971.
6. J. M. Költhoff, W. E. Harries, Industr. and Engng Chem., 18, 161, 1946.