

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ

*B. A. Пучин, С. А. Воронов, Ю. А. Ластухин,
Л. П. Мамчур*

В работах [1, 2] нами было показано, что ненасыщенные перекиси (перекисные мономеры) способны сополимеризоваться с винильными и диеновыми мономерами с образованием реакционноспособных высокополимеров.

В настоящей работе поставлена задача синтезировать и изучить свойства новых олигомерных соединений, содержащих в молекуле перекисные и гидроксильные группы.

Перекисные мономеры были получены по известному методу [3]; после очистки их константы совпадали с литературными: диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекись (ВЭП) содержала активного кислорода 8,71% (теоретич. 8,78%); диметилвинилэтинилметилгидроперекись (ВЭГП) — 12,61% (теоретич. 12,68%). Диметилвинилэтинилкарбинон (ДВК) перегоняли в вакууме в токе аргона; его константы совпадали с литературными [4]. Перекись бензоила (ПБ) содержала основного продукта 99,7%. Регулятором цепи служил трет.додецилмеркаптан (ДДМ). Степень превращения определяли дилатометрически и по сухому остатку.

Активный кислород у перекисных мономеров определяли иодометрически [5], а у олигомеров полярографическим восстановлением и элементным анализом. Полярографический анализ проводили на приборе ОН 101 (Венгрия) на ртутьно-капельном электроде с характеристикой капилляра $1,44 \text{ м}^{2/3} \text{сек}^{-1/2}$, в бескислородных условиях на фоне 0,3 н. LiCl в метаноле.

Характеристическую вязкость олигомеров измеряли в диоксане при 20° в вискозиметре типа Бишоффа. Молекулярную массу олиго-ВЭП определяли криоскопией в бензоле.

ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14 в виде пленок из растворов на призмах NaCl и LiF.

Полифункциональные олигомеры, содержащие в боковых цепях перекисные и другие функциональные группы, можно получать сополимеризацией алканалкиниых перекисных мономеров в конденсированной фазе с ДВК при их разных соотношениях в присутствии регулятора цепи либо без него.

В первоначальных опытах были изучены закономерности полимеризации перекисных мономеров, а также ДВК в присутствии ДДМ. Из табл. 1 видно, что скорость полимеризации ДВК, инициируемой ПБ

Таблица 1

Данные по полимеризации перекисных мономеров и ДВК
в присутствии ДДМ

Мономер	T, °C	[ДДМ] · 10 ² , моль/л	w * · 10 ⁴ , моль·л. ·сек	M · 10 ⁻²	[η], дж/г
ДВК	70	—	0,98	—	0,52
		0,44	0,73	—	0,42
		22,10	0,33	—	0,08
ВЭП	70	—	0,26	28	0,08
		2,66	0,23	28	—
		4,42	0,23	22	—
		11,05	0,23	18	—
		22,10	0,23	14	0,04
		44,20	0,30	9	—
ВЭГП	60	—	5,03	—	0,04
		11,05	Протекает со взрывом		

* w — скорость полимеризации; точность определения ±5,0%.

($0,184 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹), с увеличением содержания ДДМ заметно уменьшается. Одновременно отмечается резкое понижение характеристической вязкости. Дитретперекись ВЭП в тех же условиях полимеризуется с меньшей скоростью, чем ДВК, и образует более низкомолекулярные продукты. Причем, увеличение концентрации ДДМ в меньшей степени влияет на молекулярную массу.

Следует отметить, что ненасыщенная гидроперекись ВЭГП даже при 60° без ДДМ полимеризуется значительно быстрее с образованием соответ-

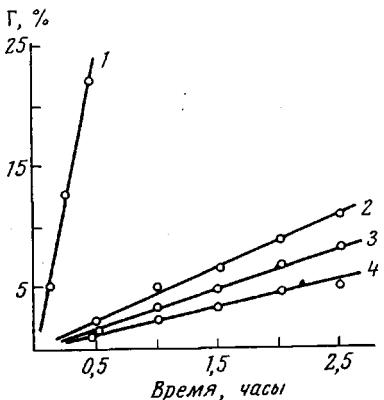


Рис. 1. Зависимость глубины превращения Г от времени при самоинициируемой сополимеризации, ВЭГП : ДВК = 50 : 50 мол. % (1); полимеризации и сополимеризации в присутствии ПБ: 2 — ДВК, 3 — ВЭП : ДВК = 50 : 50 мол. %, 4 — ВЭП

ствующего олигомера, а в присутствии регулятора ($11,05 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) разлагается со взрывом. Очевидно, это связано с образованием окислительно-восстановительной системы типа гидроперекись — меркаптан [6] генерацией повышенного количества свободных радикалов и нарушением изотермичности процесса полимеризации.

Таким образом, по скорости полимеризации как в присутствии ДДМ, так и без него, алкеналкинны мономеры располагаются в ряд: ВЭГП > ДВК > ВЭП.

Вместе с тем интересно было изучить сополимеризацию данных перекисей с ДВК, учитывая то, что они содержат в молекулах одинаковую сопряженную систему связей ($C=C-C\equiv C$), обусловливающую их способность к полимеризации.

Результаты этих исследований представлены на рис. 1 и табл. 2, из которых видно, что в начальный период сополимеризации зависимость глубины превращения во времени носит линейный характер, и установленная ранее способность мономеров к полимеризации сохраняется в той же последовательности.

Вместе с тем, из табл. 2 следует, что введение в исходную смесь ПБ и ДДМ приводит к образованию олигомеров практически при любом соотношении сомономеров, тогда как при самоинициируемой сополимеризации ДВК и ВЭП в отсутствие ДДМ и ПБ низкомолекулярные гидроксилсодержащие перекиси образуются только при концентрации ВЭП выше 75 мол. %. Обладающий меньшей термической устойчивостью ВЭГП [7] сополимеризуется с ДВК с большей скоростью, чем ВЭП, и при этом образуются олигомеры также с низкой характеристической вязкостью.

Такой характер поведения перекисных мономеров как при их гомополимеризации, так и при сополимеризации с ДВК, объясняется тем, что в системе по мере полимеризации резко возрастает самоиндцированный распад [7], связанный с вовлечением в реакцию $-O-O-$ связей мономеров и олигоперекисей, а также кратных связей мономеров; в силу этого в системе повышается концентрация свободных радикалов, а это усиливает обрыв кинетических цепей по рекомбинационному механизму и, как видно, образуются олигомеры низкой молекулярной массы.

Таблица 2

Характеристика сополимеризации перекисных мономеров с ДВК

Мономеры	Мольное соотношение	T, °C	Конверсия, %	w·10 ⁴ , моль/л·сек	Оакт., вес.% *	[η], д.л/г
ВЭП:ДВК	2:98	70	17,3	0,26	0,2	0,73
	10:90		25,6	0,49	1,1	0,39
	25:75		24,6	0,65	1,9	0,20
	50:50		24,3	0,56	3,1	0,14
	75:25		19,0	0,36	5,0	0,09
ВЭГП:ДВК	10:90	60	22,1	1,83	1,1	0,19
	25:75		17,4	2,77	1,9	0,14
	50:50		19,3	3,13	3,5	0,10
	75:25		19,8	2,24	4,9	0,07
	10:90		29,0	3,65	0,9	0,18
	50:50		22,3	6,14	3,1	0,09
В присутствии $0,184 \cdot 10^{-2}$ моль/л ПВ и $22,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДДМ						
ВЭП:ДВК	10:90	70	20,0	0,70	1,0	0,13
	25:75		19,4	0,62	3,0	0,11
	50:50		18,5	0,49	4,3	0,09
	75:25		16,0	0,41	6,7	0,06
ВЭГП:ДВК	10:90	70	Разлагается с выделением газообразных продуктов			

* Погрешность метода $\pm 0,3\%$.

Таким образом, карбоцепные гидроксилперекисные и гидроксилгидроперекисные соолигомеры имеют низкие характеристические вязкости, которые можно регулировать содержанием и природой перекисного мономера, а также применением регуляторов типа ДДМ.

Наконец, следует отметить, что в полученных соолигомерах сохраняется активный кислород, содержание которого зависит от соотношения исходных мономеров.

Синтезированные функциональные олигоперекиси представляют собой вязкие жидкости или хрупкие аморфные порошки желтоватого цвета с удельным весом $1,05$ — $1,07$ г/см³, хорошо растворимые в диоксане, ацетоне и других органических растворителях.

Структура полученных продуктов подтверждена ИК-спектроскопией. Снятие спектров проводили в области 700 — 3600 см⁻¹. Из рис. 2 видно, что для мономеров интенсивная полоса поглощения с частотой 1613 — 1614 см⁻¹ подтверждает наличие винилацетиленовой группировки [8]. Частоты 963 , 980 , 998 , 1414 , 1845 , 3010 и 3100 см⁻¹ относятся к колебаниям винильных групп. Причем, в исходных мономерах ДВК и ВЭП не обнаружены частоты колебаний, характерные для ацетиленовой связи в области 2100 — 2250 см⁻¹. Можно полагать, что в данных алкеналкинных мономерах возникает псевдоцентр симметрии, относительно которого колебания связи $-\text{C}\equiv\text{C}-$ становятся симметричными и, следовательно, неактивными в ИК-спектре [9]. Валентным колебаниям группы $-\text{OH}$ в ДВК приписывается широкая полоса 3368 см⁻¹, связанная межмолекулярными водородными связями.

При анализе ИК-спектров олигомеров 2, 4 и 5 (рис. 2) можно заметить, что полосы поглощения, характерные для функциональных групп мономеров, четко проявляются и сохраняют свое положение и форму в соолигомерах; так для группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ обнаружены те же значения частот, что и в мономерах (спектры 1, 3), а именно: 939 , 1168 , 1233 , 1362 , 1375 см⁻¹. ИК-спектры перекисных олигомеров и соолигомеров сохраняют колебания группы $-\text{OH}-3368$ см⁻¹ (спиртовой) и 3452 см⁻¹ (гидроперекисной).

Кроме того, в отличие от мономеров в олигомерах появляются полосы 2233—2240 см^{-1} средней интенсивности, характеризующие валентные колебания ацетиленовой связи. Полосы поглощения, отнесенные к колебаниям винильной группы, в соолигомерах отсутствуют. Этот факт указывает, что соолигомеризация пермономеров и ДВК протекает селективно по

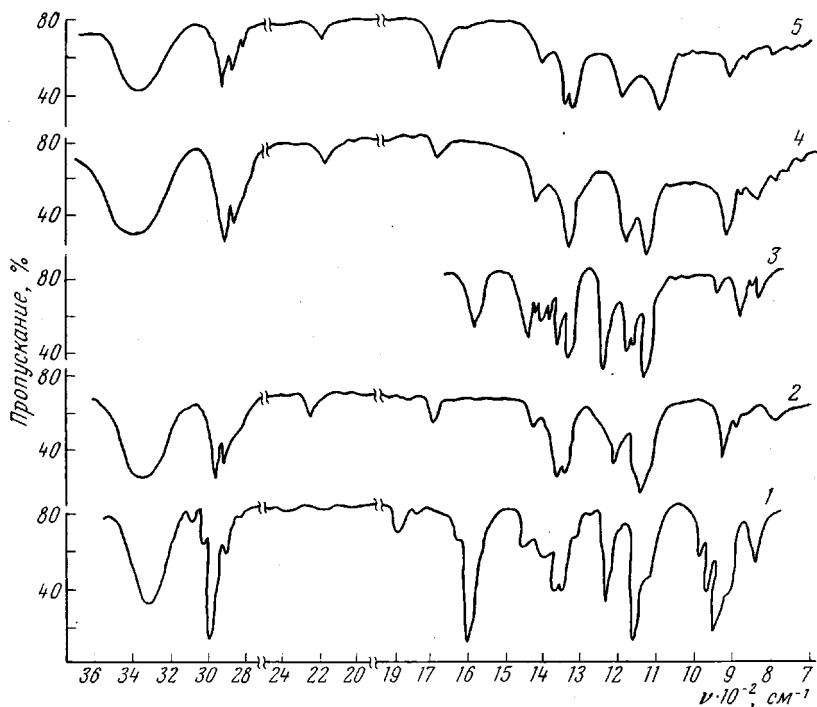


Рис. 2. ИК-спектры ДВК (1) и ВЭП (3) в сравнении со спектрами олиго-ДВК (2), гидроксилперекисного (ВЭП : ДВК = 10 : 90 мол. %) (4) и гидроксилгидроперекисного олигомеров (ВЭГП : ДВК = 10 : 90 мол. %) (5)

олефиновой группе $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ с сохранением $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи в полимерах. Вместе с тем, наличие полос 868, 883 и 3452 см^{-1} в спектрах соолигомеров (спектры 4, 5) указывает на образование гидроксилперекисных соединений [10].

Полученные гидроксилперекисные и гидроксилгидроперекисные олигомеры обладают высокой химической активностью за счет лабильных групп $-\text{O}:\text{O}-$, а наличие в структуре гидроксильных групп обуславливает их адгезионную способность. Такие функциональные олигомеры перспективны как макроинициаторы при получении пространственно-сплитых и модифицированных полимеров.

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
24 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ. Высокомолек. соед., Е9, 831, 1967.
2. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед. А11, 300, 1969.
3. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хуторской, Ж. органич. химии, 2, 1161, 1966.
4. С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
5. L. S. Silbert, D. Swern, Analyt. Chem., 30, 258, 1958.

6. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Тинякова, Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов, «Наука», 1972, стр. 216.
 7. В. А. Пучин, М. В. Похмурская, Т. И. Юрженко, Высокомолек. соед., B16, 171, 1974.
 8. И. А. Маретина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 32, 127, 1962.
 9. J. W. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.
 10. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1970, стр. 41.
-

УДК 539.171

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИПОЛЬНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИОКТАДЕЦИЛАКРИЛАМИДА В РАСТВОРЕ

**Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова,
В. П. Шибаев, В. М. Моисеенко, Н. А. Платэ**

Изучение гидродинамических и оптических свойств гребнеобразных макромолекул установило наличие ориентационного порядка в боковых цепях этих полимеров [1]. Однако исследование диэлектрической поляризации растворов гребнеобразных полимеров на примере высших гомологов эфиров акриловой и метакриловой кислот показало, что удлинение алкильного радикала (число CH_2 -групп от 4 до 16) не влияет на величину дипольного момента и лишь в незначительной степени сказывается на времени релаксации и энергии активации процесса релаксации дипольной поляризации [2]. Таким образом, существование ориентационного порядка, обусловленного взаимодействием алкильных боковых цепей, не оказывает значительного влияния на условия внутреннего вращения и молекулярную подвижность полярной группы, соединяющей основную и боковую цепи.

Возникает вопрос, в какой мере могут меняться параметры внутреннего вращения и молекулярной подвижности при наличии специфических сил взаимодействия, непосредственно действующих на данную полярную группу. С этой точки зрения наибольший интерес представляют гребнеобразные полимеры, способные к образованию водородных связей в боковых группах.

В настоящей работе осуществлен синтез гребнеобразного полиоктадецилакриламида (ПАА-18), характеризующегося наличием длинных углеводородных боковых цепей, связанных с основной цепью посредством амидной группы. Наличие амидной группы в боковой цепи этого полимера предопределяет возможность образования внутри- и межмолекулярной водородной связи между CO - и NH -группами, что может оказывать существенное влияние на дипольный момент и параметры процесса релаксации дипольной поляризации, нахождению которых и посвящена данная работа.

ПАА-18 получали реакцией взаимодействия хлорангидрида акриловой кислоты и α -октадециламина в присутствии триэтиламина (взятых в эквимольном соотношении) в растворе указанных реагентов в абсолютном бензоле при 35° . Сырой ПАА-18 отделяли фильтрованием после охлаждения реакционной смеси до 10° . Затем обрабатывали горячим целлозольвом и фильтровали для удаления солянокислого триэтиламина. Раствор охлаждали до 0° и образовавшиеся кристаллы еще раз перекристаллизовывали из ацетона при 0° ; $T_{\text{пл}} = 76-78^\circ$.

Найдено, %: С 78,10, Н 12,71; N 4,40. Вычислено, %: С 77,95, Н 12,77; N 4,33.

ПАА-18 получали методом радикальной полимеризации при 60° в вакууме в растворе А-18 в толуоле в присутствии ДАК при УФ-облучении. Полученный полимер осаждали метанолом и дважды переосаждали из его раствора в толуоле. Исследовали образцы ПАА-18, имеющие при 25° в гептане $[\eta] = 1,1 \text{ д.л./г.}$