

УДК 541(64+515)

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРОКСИДОВ

Воронов С. А., Пучин В. А., Токарев В. С.,
Курганский В. С.

Исследована сополимеризация акриловой кислоты (АК) с пероксидным мономером — диметилвинилэтинилметил-*трет*-бутилпероксидом (ВЭП) в метаноле. Определены константы сополимеризации: $r_{AK}=0,19 \pm 0,03$ и $r_{VEP}=1,40 \pm 0,10$. Показано, что с увеличением ВЭП в мономерной смеси скорость сополимеризации уменьшается. Установлено, что при нейтрализации карбоксильных групп полученные сополимеры растворяются в водных средах и при этом минимальная концентрация карбоксильных звеньев составляет 54,6 мол. %. Показано, что водорастворимые полимерные перекиси (ВПП) обладают поверхностно-активными свойствами. Найдены величины критической концентрации мицеллообразования ВПП и показано, что они определяются составом и молекулярной массой ВПП.

Ранее было показано [1, 2], что методом радикальной сополимеризации пероксидных мономеров с винильными и диеновыми в блоке и водных эмульсиях можно синтезировать пероксидные олигомеры и сополимеры, которые представляют интерес как макроинициаторы и модификаторы полимеров. Однако такого типа полиреакционноспособные соединения нерастворимы в водных средах.

В связи с возрастающим применением водорастворимых полимеризационных пленкообразователей возникла проблема их структурирования с использованием водорастворимых органических радикальных инициаторов [3].

В настоящей работе поставлена задача синтезировать новые водорастворимые полимерные разнозвездные пероксиды на основе пероксидных мономеров и акриловой кислоты и изучить их некоторые свойства.

Радикальной сополимеризацией акриловой (АК) и метакриловой кислот с пероксидным мономером — диметилвинилэтинилметил-*трет*-бутилпероксидом (ВЭП) впервые получены полимерные пероксиды с карбоксильными группами (ППКГ) [4]. Такие соединения при нейтрализации карбоксильных групп становятся водорастворимыми и при этом сохраняют способность инициировать радикальную полимеризацию. Особенностью водорастворимых полимерных пероксидов (ВПП) на основе АК и ВЭП является возможность регулирования их гидрофильно-липофильного баланса составом сополимера, а также степенью нейтрализации карбоксильных групп. В связи с этим синтез ППКГ определенного состава представляет интерес. С этой целью проведено исследование относительных активностей АК и ВЭП при синтезе ППКГ.

Из табл. 1 видно, что на начальной стадии сополимеризации при любом соотношении сомономеров в исходной смеси ППКГ всегда обогащены звеньями ВЭП, что указывает на ее большую активность. Действительно, относительные активности для пары АК — ВЭП, рассчитанные по данным табл. 1, по методу Майо и Льюиса, с применением уравнения состава со-

Таблица 1

Сополимеризация ВЭП и АК

Мольное соотношение АК : ВЭП в мономерной смеси	Время полимеризации, часы	Конверсия, %	Мольное соотношение в сополимере звеньев, АК : ВЭП	$[\eta]$, дж/с (метанол, 25°)
0,2 : 0,8	4,50	20,0	0,143 : 0,857	—
0,4 : 0,6	4,50	39,4	0,266 : 0,734	0,044
0,6 : 0,4	2,75	43,2	0,476 : 0,524	0,068
0,8 : 0,2	2,50	49,4	0,655 : 0,345	0,127
0,9 : 0,1	2,00	50,3	0,823 : 0,177	0,152

Таблица 2

Сополимеризация ВЭП и АК в присутствии ДДМ

Опыт, №	Состав мономерной смеси, мол. доли		Концентрация ДДМ, моль/л	Конверсия, %	$[\eta]$, дж/с (метанол, 25°)
	АК	ВЭП			
1	0,95	0,05	0,0	75,1	0,476
2	0,95	0,05	0,01	74,6	0,265
3	0,95	0,05	0,02	76,4	0,225
4	0,95	0,05	0,04	75,3	0,182
5	0,95	0,05	0,13	73,4	0,098
6	0,90	0,10	0,0	70,5	0,239
7	0,90	0,10	0,02	75,0	0,160
8	0,90	0,10	0,04	76,7	0,128
9	0,90	0,10	0,13	71,0	0,078
10	0,85	0,15	0,0	69,5	0,192
11	0,85	0,15	0,045	74,3	0,135
12	0,85	0,15	0,03	77,2	0,114
13	0,70	0,30	0,0	71,0	0,094
14	0,70	0,30	0,13	64,2	0,047

полимера в интегральной форме [5], соответственно составляют: $r_1 = 0,19 \pm 0,03$ и $r_2 = 1,40 \pm 0,10$. Таким образом, с обоими типами растущих радикалов в первую очередь взаимодействуют молекулы ВЭП.

Высокая активность ВЭП в реакциях сополимеризации связана с наличием в его структуре сильно сопряженной системы кратных связей, что подтверждается значением $Q = 1,73$ [6].

Из сравнения кинетических кривых сополимеризации АК и ВЭП видно (рис. 1), что с увеличением содержания ВЭП в мономерной смеси скорость процесса закономерно понижается. Такое поведение ВЭП характерно для его сополимеризации и с другими мономерами [7] и обусловлено тем, что при возрастании концентрации более активного мономера происходит соответствующий рост числа менее активных макрорадикалов [8].

При сополимеризации ВЭП выполняет ряд функций. Так, повышение доли ВЭП в мономерной смеси означает увеличение вводимого инициатора, что приводит к возрастанию скорости генерации свободных радикалов. Вместе с тем ВЭП аналогично другим пероксидам, очевидно, участвует в реакции передачи цепи по пероксидной группе [9] по механизму радиально-индукционного распада. Суммарно участие ВЭП в реакциях инициирования и передачи цепи выражается в понижении $[\eta]$ ППКГ при увеличении его концентрации. Таким образом, ВЭП выполняет роль своеобразного регулятора роста цепи.

Однако для получения ППКГ одинакового состава, но различающихся по молекулярным массам, необходимо вводить более активный регулятор роста — трет-додецилмеркаптан (ДДМ). Видно (табл. 2), что ДДМ более эффективно понижает $[\eta]$ ППКГ, чем ВЭП, что позволяет целенаправлен-

но получать ППКГ не только с заданным составом, но и регулируемой величиной ММ.

Поскольку r_2 значительно больше r_1 и ВЭП расходуется быстрее АК, нами было изучено изменение состава ППКГ при различных степенях превращения. С этой целью, преобразуя известное дифференциальное уравнение состава [5], путем подстановки $M_0 = M_{01} + M_{02}$; $M = M_1 + M_2$ и $M = M_0(1-S)$, где S — конверсия, M_0 и M — соответственно начальная и текущая суммарные концентрации мономеров, а M_{01} и M_1 , а также M_{02} и

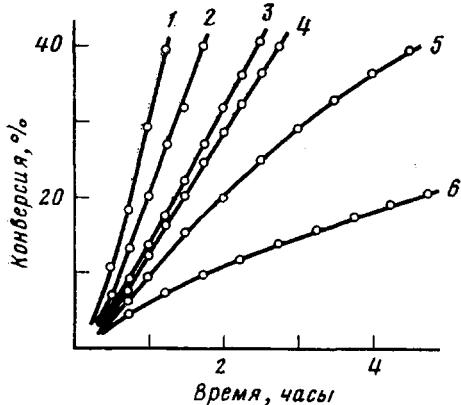


Рис. 1. Сополимеризация АК и ВЭП при их мольном соотношении:

1 — 95 : 5, 2 — 90 : 10, 3 — 70 : 30, 4 — 60 : 40,
5 — 40 : 60, 6 — 20 : 80

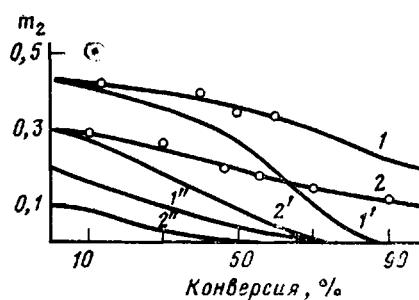


Рис. 2. Влияние конверсии на интегральный (1, 2) и дифференциальный (1', 2') состав сополимера, а также на расход ВЭП (1'', 2''). Мольное соотношение АК : ВЭП: 1, 1', 1'' — 80 : 20; 2, 2', 2'' — 90 : 100

M_2 — начальные и текущие концентрации мономеров ВЭП и АК, приходим к уравнению

$$-\frac{dM_1}{dS} = \frac{M_1[M_1r_1+M_0(1-S)-M_1]}{M_1[M_1r_1+M_0(1-S)-M_1]+[M_0(1-S)-M_1]\{[M_0(1-S)-M_1]r_2+M_1\}}$$

В дальнейшем на ЭВМ численным интегрированием полученного выражения по методу Эйлера с уточнением [10] были рассчитаны интегральный и дифференциальный составы сополимеров и расход ВЭП при заданной конверсии (рис. 2). Кроме того, по ходу полимеризации определяли составы образующихся сополимеров (точки на кривых 1 и 2). Видно, что экспериментально найденные и теоретически рассчитанные составы сополимеров удовлетворительно совпадают. Из рис. 2 следует, что на начальной стадии полимеризации макромолекулы ППКГ содержат в ~2 раза больше звеньев ВЭП, чем содержится пероксидного мономера в исходной смеси (кривые 1' и 2'). Быстрое расходование ВЭП (кривые 1'' и 2'') приводит к его исчерпыванию при конверсии 75—80%, вследствие чего образуются «дефектные» макромолекулы без перекисных групп. Таким образом, для получения пероксидированной поли-АК следует проводить сополимеризацию до конверсии 70—75% или вводить ВЭП по ходу процесса. Ниже приведены значения $[\eta]$ сополимеров, полученных при исходном мольном соотношении АК : ВЭП = 0,9 : 0,1, в зависимости от конверсии.

Конверсия, %	10,1	30,1	50,3	69,9
$[\eta]$, дл/г (метапол, 25°)	0,079	0,137	0,152	0,223

Видно, что $[\eta]$ ППКГ с увеличением конверсии возрастает. Это связано с тем, что ВЭП является передатчиком цепи и по мере его исчерпывания

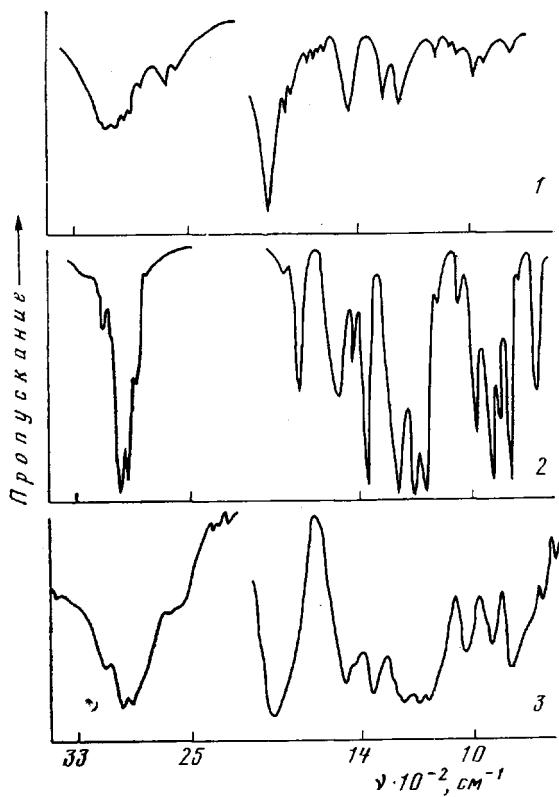
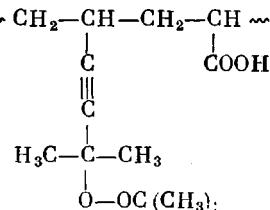


Рис. 3. ИК-спектры: АК (1), ВЭП (2), ППКГ (3), полученные при сополимеризации АК : ВЭП (70 : 30, конверсия 71,0%, $[\eta] = 0,094 \text{ дл/г}$)

ния происходит возрастание ММ ППКГ. Кроме расходования ВЭП к возрастанию $[\eta]$ могут приводить также реакции инициирования и передачи цепи за счет —O—O—групп боковых ответвлений макромолекул вследствие образования разветвленных полимеров [9]. Однако в связи с тем, что при конверсии 70–75% образование спицовых полимеров не наблюдается, очевидно, повышение $[\eta]$ связано в основном с расходованием ВЭП, а не с привитой сополимеризацией на ППКГ.

На рис. 3 представлены ИК-спектры ППКГ в сравнении со спектрами ВЭП и АК. Видно, что полосы поглощения, характерные для функциональных групп исходных мономеров, сохраняют свое положение и в ППКГ: 2645 cm^{-1} (ν_{OH}), 1717 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 867 cm^{-1} ($\nu_{\text{O—O}}$). Вместе с тем проявляется полоса поглощения 2223 cm^{-1} , которая относится к колебаниям тройной связи, что согласуется с данными работы [11], и отсутствует в спектре ВЭП. В ИК-спектрах ППКГ не обнаружены полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям двойных связей (1655 и 1612 cm^{-1}), а наблюдаются колебания в области 757 cm^{-1} , которые относят к маятниковым колебаниям $\delta_{\text{C—H}}$ метиленовых групп.

Изложенные данные позволяют представить строение ППКГ в виде



Для получения ВПП к ППКГ добавляли 1 н. раствор KOH до полной нейтрализации карбоксильных групп (рН 10,3). Найденная путем турбидиметрического титрования концентрация карбоксилатных звеньев, обеспечивающая растворимость ППКГ в воде, составляет 54,6 мол. %. Сочетание в макромолекулах ВПП гидрофильных и гидрофобных групп предполагает наличие свойств ПАВ. Действительно, из рис. 4 видно, что с повышением концентрации ВПП поверхностное натяжение водных растворов закономерно понижается. Вместе с тем на кривых зависимости поверхностного натяжения растворов ВПП от логарифма концентрации отчетливо

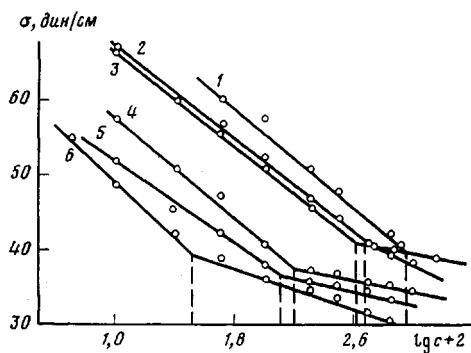


Рис. 4

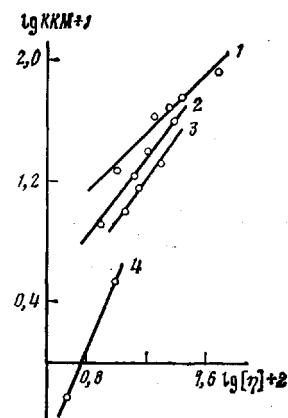


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения σ водных растворов ВПП от логарифма концентрации ППКГ: 1 – 1, 2 – 3, 3 – 4, 4 – 7, 5 – 10, 6 – 13

Рис. 5. Зависимость $\lg KKM$ от $\lg [\eta]$ сополимеров, полученных при мольном отношении АК : ВЭП: 1 – 95 : 5, 2 – 90 : 10, 3 – 85 : 15, 4 – 70 : 30

наблюдаются точки перегиба, которые по аналогии с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) низкомолекулярных полуколлоидных ПАВ следует отнести к ККМ водорастворимых полимерных перекисей. Дальнейшее увеличение концентрации ВПП в растворе незначительно изменяет поверхностное натяжение.

Из сравнения кривых 1, 4, 5 и 6 (рис. 4) видно, что на величину ККМ определяющим образом влияет состав ВПП. Так, с увеличением содержания звеньев ВЭП в ВПП с 5,0 до 30,0 мол. % ККМ понижается с 8,51 до 0,34 г/дл, что, вероятно, связано с изменением гидрофильно-липофильного баланса ВПП. Действительно, величины баланса для этих ВПП, рассчитанные по методике работы [12], с учетом мольного соотношения функциональных групп меняются с 19,0 до 13,2. Наряду с этим, из рис. 4 следует, что ККМ зависит также и от молекулярной массы ВПП (кривые 1, 2 и 3). Видно, что с уменьшением ММ водорастворимых полимерных перекисей ККМ закономерно понижается, причем зависимости ККМ водорастворимых полимерных перекисей от их $[\eta]$ в логарифмических координатах носят линейный характер (рис. 5). Аналогичные зависимости наблюдаются в гомологических рядах полуколлоидных ПАВ [12]. Очевидно, исследованные ВПП являются полимергомологами, имеющими близкую структуру, но отличающимися степенью полимеризации.

Таким образом, впервые получены на основе пероксидных мономеров водорастворимые полимерные и олигомерные пероксиды, способные генерировать свободные радикалы в водных растворах. Это позволяет применять их в качестве структурирующих агентов водных растворов полимеров. Наличие у таких соединений поверхностно-активных свойств и способность к мицеллообразованию предполагает их использование как стабилизаторов и эмульгаторов, обладающих инициирующим действием.

ВЭП синтезировали по известной методике работы [13]; после очистки его константы совпадали с литературными. АК применяли марки ч. и дополнительно очищали разгонкой в вакууме. Сополимеризацию АК с ВЭП проводили в растворителе в метаноле при суммарной концентрации мономеров 4.0 M, самоинициированно, при 60°. Глубину полимеризации определяли дилатометрически по методу работы [14], причем $(1-d_m/d_p) = (S_{c,o}V_m)/(\Delta V \cdot 100)$,

где $S_{c,o}$ — конверсия, определенная по сухому остатку, %; V_m — объем мономеров, мл; ΔV — контракция, мл. Конечную конверсию проверяли гравиметрически. Сополимеры высаждали петролейным эфиром, очищали многократно переосаждением из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса. Состав сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Характеристическую вязкость $[\eta]$ полимеров определяли методом последовательного разбавления [15] в метаноле при 25°. ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14 в виде пленок на призмах NaCl и LiF.

Поверхностное напряжение измеряли методом отрыва платинового кольца на приборе Дю-Нуи с учетом времени достижения адсорбционного равновесия [16].

Львовский политехнический
институт

Поступила в редакцию
7 II 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., **B10**, 530, 1968.
2. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, Высокомолек. соед., **A11**, 300, 1969.
3. Полимеризационные пленкообразователи, под ред. В. И. Елисеевой, «Химия», 1971, стр. 158.
4. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, А. С. Заиченко, Авт. свид. 513044, 1974; Бюлл. изобретений 1976, № 17.
5. Г. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 19.
6. С. А. Воронов, В. А. Пучин, В. С. Токарев, Ю. А. Ластухин, Высокомолек. соед., **B19**, 18, 1977.
7. Л. С. Чуйко, Н. М. Гриненко, Т. И. Юрженко, Высокомолек. соед., **A17**, 91, 1975.
8. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971.
9. В. А. Пучин, М. С. Британ, С. А. Воронов, Л. Я. Сказина, Л. П. Мамчур, Л. А. Косик, Высокомолек. соед., **B16**, 178, 1974.
10. В. Р. Монцибович, Б. А. Попов, Программирование и стандартные программы для ЭЦВМ «Проминь» и «Проминь-М», «Наукова думка», 1969, стр. 225.
11. J. H. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1949, 3441.
12. И. А. Грицкова, С. М. Панич, С. С. Воюцкий, Успехи химии, 34, 2007, 1966.
13. Т. И. Юрженко, Э. И. Хугорской, М. Р. Виленская, Ж. органич. химии, 5, 1388, 1969.
14. Д. Браун, Г. Шердон, В. Керн, Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров, «Химия», 1976, стр. 127.
15. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, Н. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, «Химия», 1964.
16. Практикум по коллоидной химии, под ред. Р. Э. Неймана, «Высшая школа», 1972, стр. 175.

SYNTHESIS AND SOME PROPERTIES OF WATER-SOLUBLE POLYMERIC PEROXIDES

Voronov S. A., Puchin V. A., Tokarev V. S., Kurganskii V. S.

Summary

The copolymerization of acrylic acid (AA) with peroxide monomer, dimethylvinyl-ethynylmethyl-*tert*-butyl peroxide (VEP) in methanol solution has been studied. The copolymerization constants were determined ($r_{AA}=0.19\pm 0.03$ and $r_{VEP}=1.40\pm 0.10$). A decrease of the rate of copolymerization with increase of VEP concentration in monomer mixture was shown. It was found that at the neutralization of carboxylic groups the products become soluble in aqueous media with minimum concentration of carboxylated units being equal to 54.6 mol.%. It was shown that the water-soluble polymeric peroxides (WPP) have the surface-active properties. The values of critical concentration of micelles formation were found and the dependence of these values on the composition and molecular mass of WPP was shown.