

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОКСИДАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Чуйко Л.С., Гриненко Н.М., Рублев Б.Л.

Сополимеризацией пероксидных мономеров (ПМ) с диеновыми и винильными мономерами были синтезированы пероксидатные каучуки (ПК) [1] и олигомеры (ПО) [2], содержащие пероксидные функциональные группы (ПФГ), способные к различным химическим превращениям. В связи с тем что свойства пероксидатных сополимеров (ПОС) и модифицированных резин на их основе определяются строением ПОС, данная работа посвящена изучению их структуры.

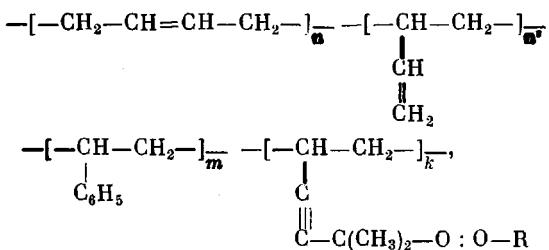
Исследовали структуру пероксидных бутадиеновых, бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных и *n*-бутилакрилат-акрилонитрильных каучуков ($M=(15-30) \cdot 10^4$) и олигомеров ($M=(5-10) \cdot 10^2$), полученных сополимеризацией соответствующих сомономеров с ПМ, общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}: \text{O}-\text{R}$ [3], где $\text{R}=\text{CH}_3$ (ПМ-I); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ПМ-II) и $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (ПМ-III). ПМ-I перегоняли при $42^\circ/133$ Па ($n_{D}^{20} 1,4540$, содержание активного кислорода $[\text{O}]=11,50\%$ (вычислено 11,40%)); ПМ-II перегоняли при $28^\circ/66$ Па ($n_{D}^{20} 1,4482$, $[\text{O}]=8,70\%$ (вычислено 8,78%)); ПМ-III очищали хроматографически ($n_{D}^{20} 1,5257$, $[\text{O}]=6,50\%$ (вычислено 6,56%)). 1,3-Бутадиен перегнанный содержал основного продукта 99,0–99,5%; стирол очищали и перегоняли при $30-32^\circ/1,3-1,5$ кПа, $n_{D}^{20} 1,5460$ (лит. данные 1,5468) [4]; акрилонитрил перегоняли при $38-40^\circ/24-26$ кПа, $n_{D}^{20} 1,3910$ (лит. данные 1,3911); *n*-бутилакрилат перегоняли при $40^\circ/1,06$ кПа, $n_{D}^{20} 1,4185$ (лит. данные 1,4187).

Сополимеризацию проводили в ампулах — дилатометрах в эмульсии в присутствии окислительно-восстановительной системы гидроперекись изопропилбензоата — комплексон I (эмulsгатор — смесь мыл канифоли и синтетических жирных кислот (рН 10,2–10,6) или алкилсульфоната натрия и лейканола (рН 6,5–7,5)).

Полученные сополимеры неоднократно пересаждали из растворителей соответствующими осадителями и сушили при $40-50^\circ/13-26$ кПа.

Молекулярные массы определяли вискосиметрически, содержание звеньев ПМ в сополимере – по элементному анализу. Параметры, характеризующие распределение звеньев ПМ в сополимере, рассчитывали с помощью ЭВМ статистическим методом, основанным на теоретических концепциях Колемана [5], Хэма [6] и Прайса [7], по программе Харвуда [8].

Согласно проведенным ранее исследованиям [1, 2], ПОС состоят из звеньев ПМ и соответствующих сомономеров. На примере бутадиен-стирольного ПОС типовая структура ПК может быть представлена следующим образом:



где R=H, CH₃, C(CH₃)₂, C(CH₃)₂C₆H₅. Однако такая структура ПОС носит несколько условный характер, так как в ней неизвестен порядок чередования звеньев, а также вероятность присоединения их по схеме A—A, B—B, C—C, A—B, A—C, B—C, AA—B, AA—C и др. Поэтому в дальнейшем было исследовано распределение последовательностей мономерных звеньев A, B и C в макромолекулах сополимера (диады, триады и т. д.) и их количественные соотношения (табл. 1 и 2).

Как видно из табл. 1 и 2, вхождение звеньев ПМ в макромолекулу ПОС зависит от природы ПМ, от типа и состава полимеризуемой смеси. По своей активности к сополимеризации исследуемые ПМ располагаются в ряду I < II < III, что обусловлено их константами сополимеризации с соответствующими сомономерами [9]. При этом ПМ предпочтительно

Таблица 1

Параметры микроструктуры бутадиен-пероксидатных сополимеров
(Бутадиен : ПМ = 90 : 10 вес. %)

Состав исходной смеси, мол. %		Конверсия, %	Состав сополимера, мол. %		ММ цепи между группами —O:O—	Индекс блочности <i>R</i>	<i>P_{AA}</i>	<i>P_{AB}</i>	<i>P_{BB}</i>
A	B		A	B					
ПМ-I									
95,89	4,11	1	96,24	3,76	1385	7,354	0,926	0,073	0,001
95,89	4,11	10	96,22	3,78	1377	7,383	0,925	0,074	0,001
95,89	4,11	30	96,18	3,82	1362	7,455	0,924	0,075	0,001
95,89	4,11	50	96,14	3,86	1347	7,542	0,924	0,075	0,001
95,89	4,11	70	96,08	3,92	1326	7,656	0,922	0,077	0,001
ПМ-II									
96,81	3,19	1	94,05	5,95	855	11,586	0,882	0,116	0,002
96,81	3,19	10	94,26	5,74	888	11,189	0,887	0,112	0,001
96,81	3,19	30	94,76	5,24	978	10,240	0,896	0,103	0,001
96,81	3,19	50	95,28	4,72	1092	9,236	0,907	0,092	0,001
96,81	3,19	70	95,86	4,14	1253	8,114	0,918	0,081	0,001
ПМ-III									
97,60	2,40	1	89,76	10,24	474	20,269	0,796	0,203	0,001
97,60	2,40	10	90,81	9,19	534	18,220	0,817	0,182	0,001
97,60	2,40	30	93,10	6,90	730	13,698	0,862	0,137	0,001
97,60	2,40	50	95,08	4,92	1046	9,774	0,902	0,098	0,000
97,60	2,40	70	96,46	3,54	1474	7,048	0,929	0,071	0,000

Примечание. А — звенья бутадиена, В — звенья ПМ.

Таблица 2

Параметры микроструктуры бутадиен-стирол-пероксидатных терполимеров
бутадиен — стирол — ПМ

Состав исходной смеси, мол. %			Конверсия, %	Состав тернополимера, мол. %			ММ цепи между группами —O:O—	<i>P_{AA}</i>	<i>P_{AB}</i>	<i>P_{AC}</i>	<i>P_{BB}</i>	<i>P_{BC}</i>	<i>P_{CC}</i>
A	B	C		A	B	C							
ПМ-I													
80,31	18,54	1,15	2	84,57	14,29	1,14	5352	0,717	0,239	0,019	0,021	0,004	0,000
80,31	18,54	1,15	10	84,41	14,45	1,14	5353	0,714	0,241	0,019	0,022	0,004	0,000
80,31	18,54	1,15	30	83,98	14,88	1,14	5354	0,707	0,247	0,019	0,023	0,004	0,000
80,31	18,54	1,15	50	83,44	15,42	1,14	5363	0,698	0,254	0,019	0,025	0,004	0,000
80,31	18,54	1,15	70	82,71	16,14	1,15	5376	0,687	0,263	0,018	0,028	0,004	0,000
78,78	18,88	2,34	70	81,18	16,48	2,34	2629	0,662	0,263	0,037	0,029	0,009	0,000
75,53	19,61	4,86	70	77,93	17,24	4,83	1257	0,611	0,263	0,074	0,031	0,020	0,001
68,21	21,26	10,53	70	70,62	18,97	10,41	571	0,503	0,259	0,148	0,037	0,047	0,006
59,56	23,20	17,24	70	61,99	21,12	16,89	343	0,387	0,249	0,216	0,044	0,086	0,018
ПМ-II													
80,53	18,59	0,88	2	83,93	14,07	2,00	3023	0,706	0,233	0,033	0,021	0,007	0,000
80,53	18,59	0,88	10	83,86	14,24	1,90	3187	0,705	0,236	0,031	0,022	0,006	0,000
80,53	18,59	0,88	30	83,64	14,71	1,65	3682	0,701	0,243	0,027	0,023	0,006	0,000
80,53	18,59	0,88	50	83,30	15,29	1,41	4336	0,696	0,251	0,023	0,025	0,005	0,000
80,53	18,59	0,88	70	82,75	16,06	1,19	5221	0,687	0,262	0,019	0,028	0,004	0,000
79,20	18,99	1,81	70	81,25	16,33	2,42	2536	0,663	0,261	0,039	0,028	0,009	0,000
76,38	19,84	3,78	70	78,05	16,88	5,07	1194	0,612	0,258	0,079	0,030	0,020	0,001
69,91	21,79	8,30	70	70,75	18,08	11,17	525	0,502	0,248	0,164	0,033	0,047	0,006
62,03	24,16	13,81	70	62,08	19,45	18,47	306	0,382	0,229	0,248	0,037	0,086	0,018

Примечание. А — звенья бутадиена, В — стирола, С — ПМ.

присоединяется к радикалу чужого мономера, а не к своему. Вероятность присоединения звеньев ПМ друг к другу весьма незначительна, хотя с ростом концентрации ПМ и наблюдается некоторое повышение количества диад P_{vv} (бинарная система) и P_{cc} (трехкомпонентная система). Это свидетельствует о том, что в макромолекулах ПОС пероксидные фрагменты разделены микроблоками соответствующих сомономеров.

Таблица 3

Средняя функциональность бутадиен-стирольного ПК в зависимости от концентрации ПМ и глубины полимеризации

Содержание ПМ, вес. %		Конверсия, %	$\bar{M}_v \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$M_{\text{экв}} \text{ ПФГ}$	Средняя функциональность
в исходной смеси	в сополимере					
2,0	4,0	21,7	162,0	98,7	4560	21,7
2,0	3,2	60,5	269,7	101,0	5680	17,7
5,0	9,0	60,1	305,1	103,8	2030	51,2
30,0	40,7	56,0	118,0	60,6	447	135,4

ММ отрезка цепи между пероксидными фрагментами (пероксидными ответвлениями) в ПОС, содержащими фрагменты ПМ-І, с глубиной полимеризации практически не изменяется, а у ПОС с ПМ-ІІ и ІІІ несколько понижается. Такие небольшие изменения в молекулярной массе цепи между пероксидными фрагментами свидетельствуют о довольно узком ММР участков цепей между соседними пероксидными ответвлениями и межузловыми расстояниями между спшивками при структурировании пероксидатных каучуков. Это в свою очередь способствует повышению прочностных свойств бессерных резин на основе ПК [10].

С увеличением концентрации ПМ в исходной полимеризуемой смеси ММ между соседними звеньями ПМ уменьшается, а среднее количество пероксидных функциональных групп в макромолекулах возрастает (табл. 3).

В бутадиен-стирольном сополимере при сравнимой глубине полимеризации с увеличением концентрации ПМ от 2 до 30 вес. % количество боковых ПФГ возрастает от 17,7 до 135,4. Учитывая тот факт, что ММ сополимера при этом уменьшается, следует предполагать возрастающее влияние боковых пероксидных ответвлений на свойства ПОС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юрженко Т. И., Чуйко Л. С., Киричек А. А., Карпенко А. Н., Мамчур Л. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 7, с. 1669.
2. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Юрженко Т. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 4, с. 91.
3. Юрженко Т. И., Хуторской Э. И., Виленская М. Р. Ж. орган. химии, 1969, т. 5, № 8, с. 1388.
4. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
5. Coleman B. D., Fox T. G. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 10, p. 3183.
6. Ham G. E. Polymer Preprints, 1962, v. 3, № 1, p. 45.
7. Price F. P. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 1, p. 209.
8. Harwood H. J. J. Polymer Sci., C, 1968, № 25, p. 37.
9. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Рублев Б. Л. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 635.
10. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Крутъ А. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 494.