

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 2

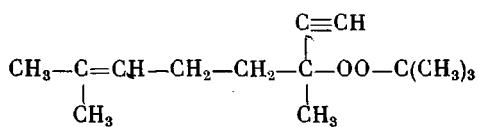
УДК 541.64.542.952:547.315

ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
трет-БУТИЛДЕГИДРОЛИНАЛОИЛПЕРОКСИДА
С ДИЕНОВЫМИ И ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

Гриненко Н. М., Чуйко Л. С., Петровская Г. А.,
Христенко О. И.

Пероксидные мономеры (ПМ) применяют в процессах синтеза различных типов самоструктурирующихся пероксидатных каучуков, олигомеров и латексов [1, 2]. Исследованные ПМ общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OO}-\text{R}$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$) содержат в своей структуре сопряженную систему двойной и тройной связей, вследствие чего они легко гомополимеризуются и сополимеризуются. При этом полимеризация происходит селективно по двойной связи, а тройная связь участия в реакции не принимает [2]. В результате при структурировании таких пероксидатных сополимеров тройная связь находится в образующихся по-перечных связях ($\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$) вулканизаторов [3], что несколько снижает их тепло- и озоностойкость.

С целью синтеза более теплостойких пероксидатных сополимеров представляло интерес изучить сополимеризацию нового типа пероксидного мономера с разобщенной двойной и тройной связями — *трет*-бутилдегидролиналоилпероксида (ПМ-І) [4]



в сравнении с ранее исследованным диметилвинилэтинилметил-*трет*-бутилпероксидом (ПМ-ІІ).

Сополимеризацию ПМ-І с бутадиеном, стиролом, акрилонитрилом и их смесями проводили в ампулах — дилатометрах, в щелочных эмульсиях (рН 10,2–10,6) при 20° в присутствии окислительно-восстановительной системы: гидроперекись изопропилбензола — комплексон I; эмульгатор — смесь мыл канифоли и синтетических жирных кислот (соотношение фаз 1:1,8). ПМ-І, очищенный хроматографически на колонке с окисью алюминия, имел $n_{D^{20}}$ 1,4482 и содержал активного кислорода $[\text{O}] = 7,18\%$, (вычислено 7,13%). 1,3-Бутадиен (БД) перегнанный содержал основного продукта 99,0–99,5%; стирол, очищенный и перегнанный при 30–32 град/1,3–1,4 кПа, имел $n_{D^{20}}$ 1,4546 (лит. данные 1,5468) [5]; акрилонитрил (АН) — 38–40 град/25–27 кПа, $n_{D^{20}}$ 1,3910 (лит. данные 1,3911).

Полученные сополимеры неоднократно переосаждали из растворителей соответствующими осадителями и сушили при 40–50 град/13–27 кПа. Составы сополимеров определяли элементным анализом. Константы сополимеризации r_1 и r_2 определяли методом пересечений Майо и Льюиса [6], параметры Q и e — с использованием полу-количественной схемы Алфрея — Прайса [6].

Таблица 1

Сополимеризация ПМ в бинарных системах

Бинарная система	M_1	M_2	Конверсия, %	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Q	e
1	Стирол	ПМ-I	8,5–9,2	$6,3 \pm 0,1$	$0,006 \pm 0,001$	0,038		
2	АН	ПМ-I	7,8–8,5	$4,0 \pm 0,1$	$0,005 \pm 0,002$	0,020	0,023	+0,12
3	БД	ПМ-I	—	7,31 *	0,009 *	0,039		
4	БД	ПМ-II	—	0,50 **	0,83 **	0,415	1,85 **	-0,05 **

* Константы, рассчитанные по методу Хема [7].

** Параметры, определенные нами ранее [8].

Как видно из полученных результатов (табл. 1), $r_1 > 1$ и $r_2 < 1$, т. е. ПМ-I является менее активным мономером, чем соответствующие диеноевые и винильные сомономеры. Тот факт, что $r_2 \rightarrow 0$, свидетельствует о том, что реакция между ПМ-I и его радикалом практически не протекает. Таким образом, ПМ-I не гомополимеризуется. Это обусловлено тем, что у двойной связи ПМ-I в положении 1,1 имеются два метильных заместителя, которые экранируют двойную связь. Тот факт, что ПМ-I не обладает способностью к гомополимеризации, свидетельствует о его существенном преимуществе перед ранее исследованным ПМ-II, так как он не требует введения специальных стабилизаторов в процессе его хранения с последующей отмыжкой перед сополимеризацией. О низкой активности ПМ-I в сравнении с ПМ-II (табл. 1) свидетельствует малое значение параметра $Q=0,023$. Это связано с отсутствием в структуре ПМ-I сопряженной системы двойной и тройной связей по сравнению с ПМ-II. Полученные результаты согласуются с имеющимися лит. данными [7], где указывается, что большие значения параметра Q присущи мономерам, имеющим сопряженную систему кратных связей.

Исходя из того, что $r_1 \cdot r_2 \rightarrow 0$, можно предполагать, что в макромолекулах образующихся пероксидатных сополимеров распределение пероксидатных фрагментов будет более регулярным, чем в сополимерах с ПМ-II.

В трехкомпонентных системах, содержащих ПМ-I (табл. 2), константа

Таблица 2

Сополимеризация трехкомпонентных пероксидатных систем

Тройная система	M_1	M_2	M_3	$r_{12} *$	r_{21}	$r_{13} *$	r_{31}	r_{23}	r_{32}	$P_{13}P_{32}P_{21}$	$\frac{r_{13}r_{21}r_{32}}{r_{12}r_{23}r_{31}} =$
1'	БД	Стирол	ПМ-I	1,39	0,78	7,31	0,009	6,32	0,006	0,035	0,034=0,079
2'	БД	АН	ПМ-I	0,40	0,04	7,31	0,009	4,02	0,005	0,031	0,0014=0,014

* Константы взяты из работы [5].

ты сополимеризации r_{31} и r_{32} исчезающие малы и константы скорости роста $k_{33} \rightarrow 0$, что обусловлено отсутствием у ПМ склонности к гомополимеризации. Небольшие различия в произведениях констант сополимеризации в системе 1' свидетельствуют об их удовлетворительном экспериментальном определении. Однако в системе 2' эти различия значительны вследствие того, что константы имеют очень малые численные значения и их нельзя определить экспериментально с достаточной точностью.

В дальнейшем с использованием определенных нами констант сополимеризации были рассчитаны составы бинарных и трехкомпонентных пероксидатных сополимеров.

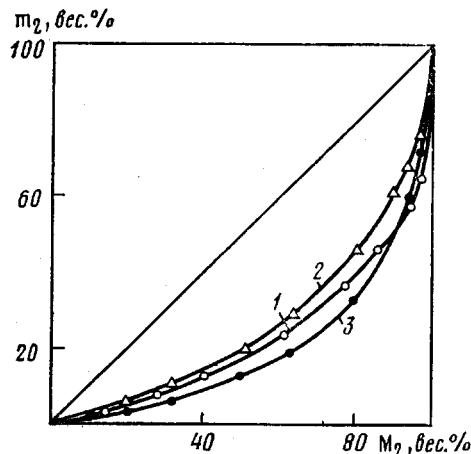


Рис. 1

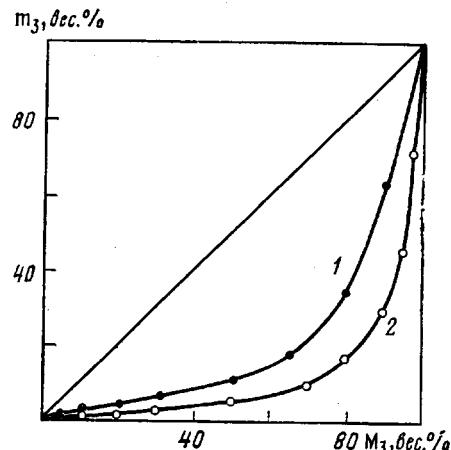


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость состава сополимера от состава исходной смеси бинарных систем (номера кривых соответствуют номерам систем в табл. 1)

Рис. 2. Содержание звеньев ПМ в терполимере в зависимости от начальной концентрации его в тройной смеси (номера кривых соответствуют номерам систем в табл. 2)

Рис. 3. Зависимость концентрации ПМ-I ($1-3$) в полимеризуемой смеси, дифференциального ($1'-3'$) и интегрального ($1''-3''$) составов сополимеров от конверсии S в системах: БД – ПМ-I ($1-1'$), стирол – ПМ-II ($2-2'$) и АН – ПМ-I ($3-3''$) при исходном соотношении сомономер: ПМ-I = 70 : 30 мол. %

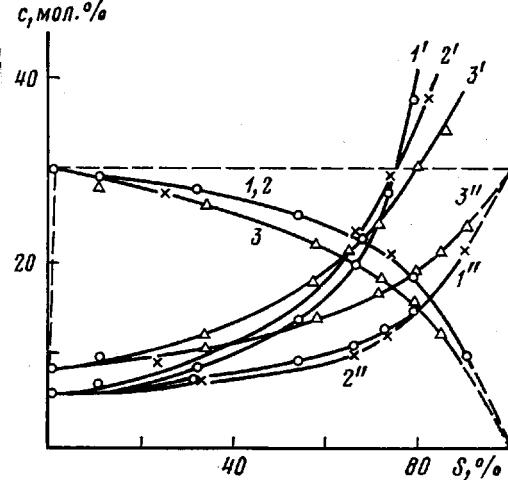


Рис. 3

Как видно из рис. 1 и 2, бинарные и трехкомпонентные сополимеры во всех исследованных системах при любых соотношениях компонентов значительно обеднены фрагментами пероксидных мономеров, что обусловлено низкой активностью ПМ-I. Поэтому образующиеся сополимеры при сравнимых концентрациях ПМ-I в исходных смесях будут содержать существенно меньше пероксидных групп, чем сополимеры на основе ПМ-II.

С увеличением глубины полимеризации (рис. 3) содержание пероксидных фрагментов в пероксидатных сополимерах (дифференциальный состав) увеличивается, особенно значительно при более высоких конверсиях ($S > 50\%$), в результате чего пероксидатные сополимеры неоднородны по содержанию пероксидных звеньев (интегральный состав). Для уменьшения композиционной неоднородности необходимо пермономер дозировать по ходу полимеризации.

Таким образом, полученные в работе данные по сополимеризации ПМ-I с диеновыми и винильными мономерами позволяют проводить целенаправленный синтез пероксидатных олигомеров, каучуков и латексов с заранее заданным количеством пероксидных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Юрженко Т. И. А. с. 353556 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1973, № 18, с. 178.
2. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Юрженко Т. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 91.
3. Чуйко Л. С., Рублев Б. Л., Юрженко Т. И., Крутъ А. В., Гриненко Н. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1737.
4. Петровская Г. А., Виленская М. Р., Кушнир Л. В., Карпенко А. Н., Пучин В. А. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, вып. 9, с. 1822.
5. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
6. Алфрей Т., Борер Д., Марк Г. Сополимеризация. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, с. 18.
7. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971, с. 49.
8. Чуйко Л. С., Гриненко Н. М., Рублев Б. Л. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 635.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию
20.VII.1981

УДК 541(64+24+127)

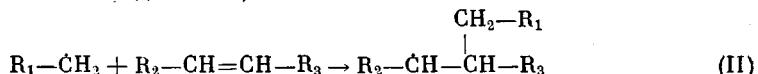
КИНЕТИКА ИЗМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗВЕТВЛЕННОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ПОЛИРАДИКАЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Таганов Н. Г.

Ранее в работе [1] исследовалась связь кинетики изменения ММР продуктов разветвленной радикальной полимеризации (до гель-точки) со скоростью образования боковых цепей. Рассмотрено два типа процессов, приводящих к разветвлению цепи: передача кинетической цепи на полимер с отрывом атома водорода



присоединение макрорадикала по ненасыщенной двойной связи цепи (полимеризации диеновых соединений)



При этом предполагалось, что концентрация макромолекул, имеющих два и более радикалов одновременно (полирадикалов), мала по сравнению с концентрацией монорадикалов. Поэтому участием таких макромолекул в формировании ММР можно пренебречь.

Однако, как показано в работе [2], при разветвленной радикальной полимеризации типа (I) или (II) гелеобразование, а также ММР полимера вблизи гель-точки в значительной степени обусловлены образованием в системе и стремительным ростом полирадикалов. Возможно, что и при полимеризации до гель-точки полирадикалы оказывают влияние на ММР, несмотря на их малую концентрацию. Выяснению этого вопроса и посвящается настоящая работа.

Здесь, так же как и в работе [1], предполагается, что: 1) степени полимеризации, достигаемые в системе, высоки, а именно $\bar{P}_n \gg 1$ (\bar{P}_n — среднечисленная степень полимеризации); 2) среднее число разветвлений цепи, приходящееся на одну макромолекулу, много меньше \bar{P}_n ; 3) все константы скорости не зависят от длины цепи и от глубины полимеризации; 4) время жизни макрорадикала много меньше времени всего полимеризационного процесса и для описания роста боковых цепей применим принцип «стационарных концентраций». Статистический ансамбль