

УДК 541.64:547.582.3

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА ПЕРЕКИСНЫМИ МОНОМЕРАМИ

*В. А. Пучин, С. А. Воронов, Ю. А. Ластухин,  
С. П. Прокопчук*

Установлена возможность химической модификации полидиметилвинилэтинилкарбинола перекисными мономерами самоиницируемой сополимеризацией с образованием гидроксилсодержащих полимерных перекисей и гидроперекисей. Показано, что такие перекисно-функциональные сополимеры могут служить макроинициаторами различных свободно-радикальных процессов и, в частности, применяться в качестве основы самоструктурирующихся универсальных клеев.

Одним из перспективных методов модификации синтетических и природных полимеров является использование реакционноспособных функциональных групп, в том числе и перекисных.

Ранее было показано [1, 2], что группы  $-O:O-$  можно вводить в макромолекулярные цепи на стадии их синтеза, а полученные перекисно-функциональные сополимеры использовать для синтеза структурированных и модифицированных полимеров.

В настоящей работе поставлена задача исследовать сополимеризацию алкеналкенильных перекисных мономеров с диметилвинилэтинилкарбинолом в массе.

Алкеналкенильные перекисные мономеры синтезировали по известной методике [3]; после очистки их константы совпадали с литературными: диметилвинилэтинилметилтрет.бутилперекись  $CH_2=CH-C\equiv C-(CH_2)_2-O:O-C(CH_3)_3$  (ВЭП) содержала 8,7% активного кислорода (теоретич. 8,78%), диметилвинилэтинилметилгидроперекись  $CH_2=CH-C\equiv C-(CH_2)_2-O:OH$  (ВЭГП) — 12,6% (теоретич. 12,68%). Диметилвинилэтинилкарбинол  $CH_2=CH-C\equiv C-(CH_2)_2-OH$  (ДВК) перед опытами дважды перегоняли в вакууме, в токе аргона, основные константы совпадали с литературными.

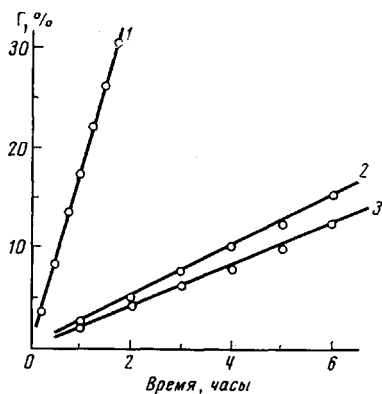
Сополимеризацию указанных мономеров проводили при 70° и различных соотношениях. Глубину полимеризации определяли dilatометрическим методом и по сухому остатку. Полученные сополимеры подвергали трехкратному переосаждению (растворитель — ацетон, осадитель — бензол) с последующей сушкой в вакууме при 25–35° до постоянного веса. Характеристическую вязкость определяли вискозиметрическим методом в метаноле при 20°. Содержание активного кислорода в сополимерах определяли методом элементного анализа. ИК-спектры снимали на двухлучевой спектрофотометре ИКС-14 в виде пленок из растворов на призмах NaCl и LiF. Адгезию клеевых композиций к подложке определяли методом решетчатого надреза. Предел прочности клеевого шва при сдвиге определяли по ГОСТу 14759-69.

Гидроксилсодержащие перекисные сополимеры относятся к новому типу полифункциональных соединений и являются удобными объектами для установления взаимосвязи между их структурой и реакционной способностью. Наличие в боковых цепях полярных гидроксильных и лабильных перекисных групп благоприятствует образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей. Кроме того, гибридные сополимеры такого типа представляют практический интерес, так как гидроксильные группы способны обеспечивать адгезионные свойства, а также могут быть использо-

ваны для получения модифицированных сополимеров методом поликонденсации с сохранением в цепях связей  $-O:O-$ .

Относительно высокая термическая устойчивость полифункциональных перекисей в сочетании с нелетучестью позволяет использовать их в качестве макроинициаторов в различных свободно-радикальных реакциях, в том числе и в процессах отверждения и бессерной вулканизации полимеров без дополнительного введения в систему структурирующих агентов.

Синтез гидроксилсодержащих перекисных и гидроперекисных сополимеров, представляющих теоретический и практический интерес, осуществ-



Зависимость глубины превращения смеси перекисного мономера (2 мол.%) с ДВК от времени при 70°: 1 - ВЭП, 2 - ВЭП, 3 - термическая полимеризация чистого ДВК

лялся нами сополимеризацией алкенактивных перекисей и гидроперекисей с ДВК в конденсированной фазе. Результаты этих исследований приведены на рисунке и табл. 1, из которых видно, что глубина превращения данных пар мономеров изменяется линейно со временем до конверсии 15–30%; это позволило рассчитать скорость сополимеризации при разных концентрациях пермономеров в смеси. Из полученных результатов следует, что самоиницируемая сополимеризация при изученных концентрациях ВЭП протекает быстрее, примерно в 6–7 раз, чем с ВЭП, что объясняется относительно меньшей термической устойчивостью ВЭП [4], а также их сополимеров [5]. По ходу накопления в реакционной смеси пероксидатных сополимеров усиливается индуцированный распад, а следовательно возрастают реакции иницирования, передачи и обрыва кинетических цепей. Возможность протекания указанных реакций подтверждается образованием гидроксил-гидроперекисных сополимеров с низкой молекулярной массой.

Перекисный мономер ВЭП и его сополимеры термически более устойчивы [4] и разлагаются с заметной скоростью только при 120–150°, в свя-

Таблица 1

Характеристика сополимеризации перекисных мономеров с ДВК и их сополимеров при 70°

Состав смеси	$M_1$ , мол. %	$v \cdot 10^4$ , моль/л·сек <sup>-1</sup>	Конверсия, %	$[\eta]$ , дл/г	$O_{\text{акт}}^{***}$ вес. %	
					в исходной смеси	найденно в сополимере
ДВК+ВЭП	—	0,20	15,8	0,91	—	—
	2,0	0,26	17,3	0,73	0,29	0,24
	5,0	0,44	23,6	0,50	0,70	0,63
	7,5	0,47	24,0	0,42	1,05	0,97
	10,0	0,49	25,6	0,39	1,36	1,07
ДВК+ВЭГП	0,5	0,98	21,6	0,44	0,07	—
	1,0	1,77	29,5	0,36	0,14	0,12
	2,0	1,86	34,0	0,33	0,29	0,23
	5,0	2,58	42,5	0,27	0,72	0,68
	10,0	3,65	29,0	0,18	1,43	1,16

\*  $M_1$  — содержание перекисного мономера в исходной смеси.  
 \*\* Погрешность определения скорости полимеризации  $\pm 5,0\%$ .  
 \*\*\* Точность метода  $\pm 0,3\%$ .

зи с чем характеристическая вязкость модифицированного полидиметилвинилэтилкарбинола (ПДВК) (табл. 1) выше. Образование сополимерных перекисей с высоким содержанием активного кислорода (0,12—1,16%), а также обратная зависимость  $[\eta]$  гидроксилсодержащих перекисных и гидроперекисных сополимеров позволяют предположить отсутствие или слабо выраженное протекание процессов привитой сополимеризации с участием боковых «активных» ответвлений в данных условиях.

Следует отметить, что гидроксилсодержащие полимерные перекиси хорошо растворяются в низших спиртах, ацетоне, диоксане, что указывает на их линейное строение.

Структура сополимеров подтверждена ИК-спектрами, в которых обнаружены полосы поглощения 868 и 903  $см^{-1}$ , которые можно отнести к валентным колебаниям связей  $-O:O-$ ; для гидроксильной группы обнаружены частоты в области 3452  $см^{-1}$  и для связи  $-C\equiv C-$  — 2100—2250  $см^{-1}$ .

Несомненный интерес представляло изучение особенностей поведения модифицированного ПДВК в клеевых композициях. С этой целью готовили смеси ДВК с перекисными мономерами и проводили полимеризацию до 25—30% при 100 и 130°; ДВК в присутствии перекиси бензоила полимеризовали при 70° в силу ее меньшей термической устойчивости.

Полученный «сироп» использовали в качестве клея. Растворенный в ДВК гидроксилперекисный сополимер обеспечивал структурирование клея и склеивание различных материалов, причем относительная адгезия таких клеев составляет: к гетинаксу 70—98; стеклу 90—100; керамике 75—100; стали 96—100 и дереву 100%.

Более подробные сведения по склеиванию стальных пластин пероксидными карбинольными клеями приведены в табл. 2. Видно, что с ростом температуры скорость отверждения возрастает и отмечается тенденция к увеличению предела прочности при сдвиге, что, очевидно, связано с более полным участием перекисных групп в образовании трехмерных структур полимеров. Оптимальное количество перекисного мономера в исходной смеси — 2—5 мол.%; дальнейшее повышение его концентрации приводит к образованию малопрочных хрупких пленок. Кроме того, в присутствии инициатора (перекиси бензоила) прочность склеивания пластин ниже, чем с ВЭП, что объясняется меньшей ее способностью образовывать трехмерные структуры.

Таблица 2

Характеристика процесса склеивания стальных пластин перекисно-карбинольными клеями и клеевого шва

Состав перекисно-карбинольного клея	Концентрация перекисного мономера, мол. %	Время приготовления клея, мин.	Температура приготовления клея, °С	Вязкость клея, стазы	Температура отверждения, °С	Время отверждения, часы	Удельное сопротивление на сдвиг, кг/см <sup>2</sup>
ДВК+ВЭП	2	50	130	4000	80—90	7,0	100
					100—110	2,0	110
					120—130	1,3	120
	5	60	130	4000	80—90	6,5	100
					100—110	1,6	120
					120—130	0,9	145
ДВК+ВЭГП	2	45	100	4000	70—80	8,0	100
					90—100	2,0	110
					110—120	1,2	130
	5	30	100	4000	70—80	7,0	110
					90—100	2,0	120
					110—120	1,0	140
ДВК+ПБ	2 (вс. %)	30	70	4500	70—80	7,0	32

Таким образом, показано, что модификацию ПДВК можно осуществить на стадии его синтеза с использованием алкеналккиных перекисных мономеров; наличие в боковых цепях макромолекул разных по своей природе функциональных групп придает сополимерам новые свойства.

Львовский политехнический институт

Поступила в редакцию  
27 I 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пучин, Т. И. Юрженко, С. А. Воронов, М. С. Британ, *Высокомолек. соед.*, А11, 300, 1969.
  2. В. А. Пучин, С. А. Воронов, М. С. Британ, Л. П. Мамчур, *Республиканский межведомственный сборник*, Киев, 1974, № 14, стр. 39.
  3. Т. И. Юрженко, М. Р. Виленская, Э. И. Хуторской, *Ж. органич. химии*, 2, 1161, 1966.
  4. В. А. Пучин, М. В. Позмурская, Т. И. Юрженко, *Высокомолек. соед.*, В16, 171, 1974.
  5. М. В. Позмурская, *Диссертация*, 1974.
-