

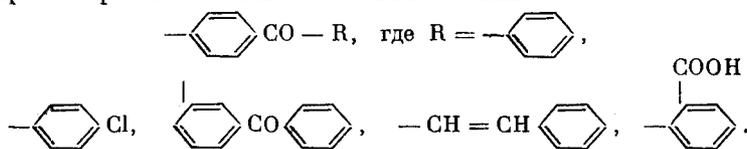
К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИСТИРОЛА

Е. В. Кузнецов, И. П. Прохорова, Д. А. Файзуллина

Известно, что введение ароматических заместителей в цепь макромолекулы некоторых полимеров придает им светочувствительные свойства и увеличивает теплостойкость [1, 2]. В патентной литературе описано, что полимеры, содержащие остатки коричной кислоты, например, коричный эфир поливинилового спирта [2], поливинилацетали [3], коричный эфир целлюлозы [4], под действием света теряют свою растворимость. Имеются указания и на другие синтетические светочувствительные высокомолекулярные вещества, содержащие винильные и арильные группы [2].

Светочувствительность полимеров понимается в том смысле, что под действием света происходит сшивка макромолекул за счет реакционноспособных групп и увеличение молекулярного веса. Вследствие этого значительно изменяются физические свойства полимера, особенно его растворимость. Можно предположить, что под действием УФ-лучей в полимере образуются свободные радикалы, благодаря чему происходит взаимодействие между макромолекулами полимера. При этом образуется пространственная структура, которая характеризуется понижением растворимости полимера. Например, известно, что кетоны распадаются, образуя два радикала и окись углерода [5]: $RCOR' \xrightarrow{h\nu} R\cdot + R'\cdot + CO$.

В настоящей работе представлены результаты введения в молекулы полистирола ароматических заместителей типа



Нами получены поливинилбензофенон, поливинил-*n*-хлорбензофенон, поливинилфенил-*n*-циннамоил, поливинилбензофенон-*o*-карбоновая кислота и поливинилбензофенон-*o*-бензоил (см. табл. 1).

Полученные вещества относятся к классу высокомолекулярных кетонов и кетокислот. Методика их получения основана на распространенной реакции конденсации галоидангидридов и ангидридов кислот с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия в среде растворителя:

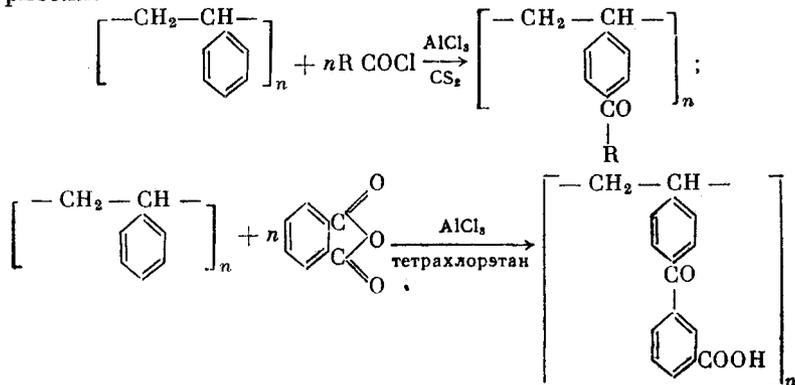


Таблица 1

Свойства полимеров

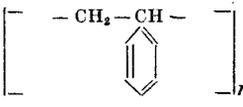
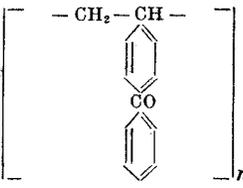
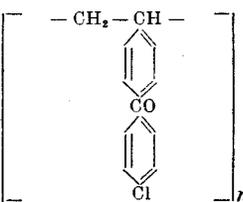
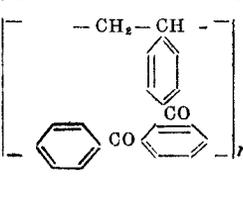
Полимер	Формула	Внешний вид	Молекулярный вес	Температура размягчения, °С	Результаты анализа, %								Растворимость	Выход, % (на 100%-ное превращение)
					С		Н		Cl		COOH			
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
Полистирол		Прозрачные бесцветные гранулы	64 500	80	92	91,8	8	7,9	—	—	—	—	Хорошо растворяется в бензоле, сероуглероде	
Поливинилбензофенон		Порошок желтого цвета	101 000	240—245	86,5	83,8	5,7	6,3	—	—	—	—	В бензоле, диоксане, хлороформе, метилэтилкетоне	69
Поливинил-п-хлорбензофенон		Прозрачные гранулы серого цвета	120 500	210—220	74,2	77,8	4,5	5,1	14,6	10,8	—	—	В диоксане, бензоле, метилэтилкетоне, хлороформе	65
Поливинилбензофенон-о-бензоил		Белый порошок	183 000	Выше 250 разл.	84,6	84,6	5,1	5,4	—	—	—	—	В бензоле, диоксане (при кипячении)	82

таблица 1 (продолжение)

Полимер	Формула	Внешний вид	Молекулярный вес	Температура размягчения, °С	Результаты анализа, %								Растворимость	Выход. % (на 100%-ное превращение)
					С		Н		Cl		COOH			
					вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
Поливинил-фенил- <i>n</i> -циннамоил	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	Масса темно-коричневого цвета		Выше 250	87,1	82,6	5,9	6,4	—	—	—	—	Набухает в хлороформе, диоксане, тетрагидрате	60
Поливинил-бензофеноно- <i>o</i> -карбоновая кислота	$\left[\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$	Рыжевато-коричневый прозрачный порошок	125 000	230—242	76,2	83,4	4,76	5,87	—	—	17,9	10,8	В диоксане, метилэтилкетоне	59

Для количественной оценки светочувствительности были приготовлены пленки из 2%-ных растворов полимеров, а также пленки из тех же растворов с добавкой 10 и 50% сенсibilизатора (борнеол). Пленки облучали светом вольтовой дуги (электроды — угольные, $d = 12$ мм, напряжение 127 в, сила тока 40 а) в течение двух минут, после чего определяли растворимость образцов (см. табл. 2). Результаты показали, что растворимость пленок после облучения резко уменьшилась, причем светочувствительность образцов тем больше, чем выше молекулярный вес заместителя. Поливинилфенил-*n*-циннамоил облучали в набухшем состоянии. После облучения набухаемость заметно уменьшилась. Из табл. 2

Таблица 2
Изменения свойств полимеров под действием света

Полимер	Растворитель	Растворимость, %			
		необлученного чистого полимера	облученных образцов		
			чистый полимер	+10% сенсibilизатора	+50% сенсibilизатора
Полистирол	Бензол	100	100	—	—
Поливинилбензофенон	То же	100	83,5	31,4	28,1
Поливинил- <i>n</i> -хлорбензофенон	» »	100	61,3	16	10
Поливинилбензофенон- <i>o</i> -бензоил	Диоксан	100	32	0	0
Поливинилбензофенон- <i>o</i> -карбоновая кислота	То же	100	38	11,3	7

также видно, что пленка из полистирола не изменяет своих свойств под действием облучения. В процессе работы было замечено, что полученные полимеры чувствительны и к дневному свету, так как при длительном хранении на свету растворимость их заметно уменьшается.

Экспериментальная часть

Поливинилбензофенон. В трехгорлую колбу помещали 100 мл сероуглерода, 20 г бензоилхлорида и 17 г хлористого алюминия. В эту смесь при перемешивании медленно добавлялся раствор 13 г полистирола в 100 мл сероуглерода. При этом происходила реакция с выделением хлористого водорода и наблюдалось образование осадка коричневого цвета, всплывающего на поверхность. Реакцию проводили до образования густого геля (2 часа). Гель был отделен от сероуглерода, высушен на воздухе, измельчен и обработан 2%-ным раствором соляной кислоты (1 л) при перемешивании до прекращения образования хлопьев.

Осадок был отфильтрован, промыт водой до отсутствия ионов хлора и высушен при 35°. Порошок пересаждали из бензола эфиром. Выход 17,5 г (69% от теоретического, считая на 100% превращение); полимер растворим в бензоле, диоксане, хлороформе, метилэтилкетоне. Температура размягчения 240—245°. Молекулярный вес 101 000.

Найдено, %: С 83,8; 84,2; Н 6,3; 6,1.
C₁₅H₁₂O. Вычислено, %: С 86,5; Н 5,7.

Поливинил-*n*-хлорбензофенон. В трехгорлую колбу помещали 4,3 г *n*-хлорбензоилхлорида, 100 мл сероуглерода и 3 г хлористого алюминия. Смесь перемешивали и через 10 мин. вводили 2,3 г полистирола в 30 мл сероуглерода. Через несколько минут было замечено выделение геля и хлористого водорода.

По окончании реакции (через 2 часа) всплывший гель был отделен от сероуглерода, промыт свежей порцией сероуглерода и высушен под тягой. Дальнейшая обработка аналогична описанной выше.

Полимер бесцветный, растворим в диоксане, метилэтилкетоне, хлороформе. Выход 3,5 г, температура размягчения 210—220°, молекулярный вес 120 500.

Найдено, %: С 77,8; 77,4; Н 5,1; 4,95; Cl 10,8; 11,1.
C₁₅H₁₁OCl. Вычислено, %: С 74,2; Н 4,5; Cl 14,6.

Поливинилбензофенон-*o*-бензоил. К 6,6 г хлорангидрида *o*-бензоилбензойной кислоты приливали 50 мл сероуглерода и при перемешивании

прибавляли 4,5 г хлористого алюминия. Затем приливали раствор 2,6 г полистирола в 100 мл сероуглерода. Образовался осадок полимера темно-коричневого цвета. Очистку его производили по методике, описанной выше. Выход 6,4 г. Полимер растворим в бензоле, разлагается при 260°, не плавясь.

Найдено, %: С 84,9; 84,8; Н 5,4; 5,35.
 $C_{22}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 84,6; Н 5,1.

Поливинилфенил-*n*-циннамоил. В раствор 10 г хлорангидрида коричной кислоты в петролейном эфире добавляли 6,5 г хлористого алюминия. Затем при перемешивании прибавляли раствор 6 г полистирола в 50 мл сероуглерода.

Выделялся хлористый водород и на дно выпал черно-коричневый осадок, который отделяли от жидкости, промывали, высушивали и измельчали. Выход 7,8 г. Полимер плавится с разложением при 270°.

Найдено, %: С 82,6; 82,9; Н 6,4; 6,2.
 $C_{17}H_{14}O$. Вычислено, %: С 87,1; Н 5,9.

Поливинилбензофенон-*o*-карбоновая кислота. К 10 г полистирола, растворенного в 150 мл тетрахлорэтана, было добавлено 14 г фталевого ангидрида в 100 мл тетрахлорэтана и взвесь 27 г хлористого алюминия в 100 мл тетрахлорэтана. Смесь перемешивали до прекращения изменения цвета и выделения хлористого водорода (в течение 24 час.). Выпал светло-коричневый осадок, который был отделен, высушен и пересажжен из раствора в метилэтилкетоне водой. Образовались смолообразные липкие коричневые гранулы с температурой размягчения 230—242°.

Найдено, %: С 83,4; 83,0; Н 5,87; 5,69; COOH 10,8; 11,0.
 $C_{16}H_{12}O_3$. Вычислено, %: С 76,2; Н 4,76; COOH 17,9.

Выводы

1. Получены новые высокомолекулярные вещества взаимодействием хлорангидридов бензойной, *n*-хлорбензойной, *o*-бензоилбензойной, коричной кислот и фталевого ангидрида с полистиролом и описаны их свойства.

2. Установлено, что полученные продукты изменяют свою растворимость под действием света.

3. Установлено, что с увеличением молекулярного веса ароматического радикала светочувствительность полимераналогов полистирола повышается.

4. Найдено, что с увеличением числа ароматических колец в звене полученных полимеров повышается их температура размягчения.

Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
23 XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2831768; РЖХимия, 1959, 79625.
2. Пат. США 2731301; РЖХимия, 1957, 17121.
3. Пат. США 2787546; РЖХимия, 1959, 54716.
4. Пат. США 2751296; РЖХимия, 1958, 26351.
5. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, Химия синтетических полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 550.

CHEMICAL CONVERSION OF POLYSTYRENE

E. V. Kuznetsov, I. P. Prokhorova, D. A. Faizullina

S u m m a r y

New high molecular compounds have been obtained by reaction of benzoyl, *p*-chlorobenzoyl, *o*-chlorobenzoyl and cinnamyl chlorides and of phthalic anhydride with polystyrene, and their properties have been described. The products have been found to undergo changes in solubility under the influence of light. The light susceptibility of the polymeric analogs of polystyrene increases with increase in molecular weight of the aromatic radical. With increase in the number of aromatic rings in the polymers obtained their softening temperature increases.