

**РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В СТУДНЕОБРАЗОВАНИИ  
ПРОИЗВОДНЫХ СОПОЛИМЕРА СТИРОЛ-МАЛЕИНОВЫЙ  
АНГИДРИД**

*Г. Н. Лапшин*

По вопросу о природе сил, приводящих к студнеобразованию, до сих пор нет единого мнения [1—5], поэтому изучение этого явления на примере сополимера стирол-малеиновый ангидрид представляло интерес.

Нами исследовалась способность к студнеобразованию различных производных сополимера стирол-малеиновый ангидрид (стиромаля).

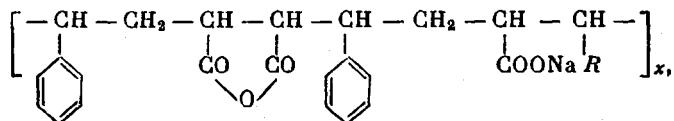
Исходный стиromаль синтезировали в бензоле в присутствии перекиси бензоила, тщательно промывали свежим бензолом, затем переосаждали из ацетонового раствора эфиром.

Производные стиromаля получали реакцией этерификации или амидирования одного и того же образца стиromаля, имеющего характеристическую вязкость 0,5 (ацетон, 20°). Для синтеза производных стиromаля использовали метанол, н. бутанол, н. октанол, анилин,monoэтиланилин, *n*-карбэтоксианилин и *n*-амиnobензоилацетанилид. Реакцию проводили в ацетоне или ацетонитриле. Продукт амидирования освобождали от непрореагировавшего исходного амина многократным переосаждением из ацетонового раствора в разбавленную соляную кислоту до полного отсутствия свободной аминогруппы.

Процент раскрытия ангидридных групп определяли в продуктах этерификации путем титрования водной щелочью в спирте в присутствии фенолфталеина, а в продуктах амидирования — по анализу на азот и подбирали во всех случаях равным 50.

Приготовление водно-щелочных растворов производных стиromаля проводили следующим образом: точную навеску вещества растворяли в титрованном водном растворе едкого натра в плотно закрытых пробирках при подогревании до 70—75° и полученный раствор затем охлаждали. При этом получали раствор, вязкий раствор или студень. Концентрация полимера (число молей раскрытых ангидридных групп на литр раствора) и концентрация щелочи (число молей щелочи на литр раствора) во всех случаях равнялась 0,0826.

Химическая формула повторяющейся группы в цепи сополимера имеет следующий вид:



где *R* — изменяющаяся в различных образцах сополимера боковая группа. Характеристика систем из изученных сополимеров в водных растворах едкого натра, в зависимости от химического строения боковой группы (*R*), приводится в таблице.

Из сравнения производных стиromаля, отличающихся друг от друга лишь заместителями *R*, видно, что студни образуют те производные сти-

ромаля, которые содержат в качестве боковых анилидные группы, способные к образованию между собой сравнительно прочных водородных связей. Так, стиromаль с анилидной группой ( $R = \text{CONH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) образует студень, в случае же производных стиromала, содержащих сложноэфирные группировки ( $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{COOC}_4\text{H}_9$  — норм.,  $\text{COOC}_8\text{H}_{17}$  — норм.), студнеобразования не наблюдается. Если в фенильное кольцо анилидной группы ввести заместитель, также содержащий анилидную группу ( $R = \text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{COCH}_2\text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ), студень образуется, если же ввести сложноэфирную группировку ( $R = \text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ ), то раствор полимера при охлаждении студня не образует. Интересно далее отметить, что при замене атома водорода анилидной группировки на этильную группу ( $R = \text{CON} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ ) водно-щелочной раствор полимера теряет свою способность образовывать студень.

№ п/п	$R$	Характеристика раствора после охлаждения до ком- натной температуры	Механическая прочность студня, г
1	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	Раствор	—
2	$\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	»	—
3	$\text{COOC}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Вязкий рас- твор	—
4	$\text{CONH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Студень, т. пл. $40-4^\circ$	5,2
5	$\text{CON} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	Раствор	—
6	$\text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{COOC}_2\text{H}_5$	Вязкий рас- твор	—
7	$\text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} - \text{COCH}_2\text{CONH} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Студень, т. пл. $52-6^\circ$	6,8

Полученные нами данные показывают, что главенствующая роль в процессах студнеобразования производных сополимера стирол-малеиновый ангидрид принадлежит межмолекулярным водородным связям.

В заключение автор выражает признательность С. М. Леви за внимание к работе.

### Выводы

Получены сложноэфирные и анилидные производные сополимера стирола и малеинового ангидрида (стиромала) с процентом раскрытия ангидридных групп, равным 50. Показано, что в водно-щелочных растворах студни образуют те производные стиromала, которые содержат в качестве боковых анилидные группы, способные к образованию между собой сравнительно прочных водородных связей. При замене атома водорода анилидной группировки на этильную группу полимер теряет свою способность образовывать студень. В случае производных стиromала, содержащих сложноэфирные группы, студнеобразования не наблюдается.

Полученные данные показывают, что главенствующая роль в процессах студнеобразования производных сополимера стирол-малеиновый ангидрид принадлежит межмолекулярным водородным связям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, З. Н. Журкина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 9, 109, 367, 1947; А. В. Николаев, Р. Э. Нейман, О. В. Нейман, Коллоидн. ж., 19, 121, 1957; Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 20, 202, 1958.
2. С. М. Липатов, Ж. общ. химии, 3, 694, 1933; С. М. Липатов, Физико-химия коллоидов, 1948; С. М. Липатов, С. И. Меэрсон, Коллоидн. ж., 19, 390, 1957.
3. J. Bello, H. Riese, J. Vinograd, J. Phys. Chem., 60, 1299, 1956.
4. H. Boedtker, P. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968, 1954; J. Eldridge, J. Ferry, J. Phys. Chem., 58, 992, 1954.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957; В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. Московского университета, 1960.

## THE ROLE OF HYDROGEN BONDS IN THE GELATION OF STYRENE-MALEIC ANHYDRIDE COPOLYMER DERIVATIVES

G. N. Lapshin

## Summary

Ester and anilide derivatives of styrene-maleic anhydride copolymer (styromal) were synthesized with 50% opening of the anhydride groups. It has been shown that in aqueous alkali solutions gels are formed by those styromal derivatives which contain in the side chains anilide groups capable of forming relatively strong hydrogen bonds. On substitution of anilide hydrogen by ethyl the polymer loses its gel forming ability. No gelation is observed with styromal derivatives containing ester groups. The data obtained show that the predominant part in the gelation of polymers is played by intermolecular hydrogen bonding.