

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

VIII. СОВМЕСТНАЯ ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ СО СТИРОЛОМ

*С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян*

Ранее нами было показано, что сополимеризация алифатических дивинилацеталей с винилацетатом в любых соотношениях протекает по циклическому механизму с образованием азеотропных сополимеров, состав которых, независимо от глубины превращения, совпадает с составом исходной смеси [1]. В настоящей работе исследована сополимеризация дивинилацеталей со стиролом.

Сополимеризацию дивинилформаль, дивинилэтаналь и дивинилбутирала со стиролом проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах в атмосфере азота в присутствии 1 мол. % (от общего количества мономеров) перекиси бензоила при 80°. Молярные соотношения компонентов в исходной смеси мономеров варьировались от 10 : 90 до 90 : 10. Полученные сополимеры выделяли и очищали переосаждением из бензольного раствора метиловым спиртом и сушили в вакууме (10 мм) при 54° до постоянного веса. Состав сополимеров вычислен по содержанию кислорода. Удельную вязкость 0,5%-ных растворов в бензоле определяли в вискозиметре Оствальда при 20°. Данные о сополимеризации дивинилацеталей со стиролом приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1

Сополимеризация дивинилформаль со стиролом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Глубина полимеризации, %	Элементарный состав сополимера, %			Содержание звеньев в сополимере, мол. %		Т. пл. сополимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
дивинилформаль	стирол			С	Н	О	дивинилформаль	стирол		
20	80	5	67,28	90,93	7,87	1,20	3,89	96,11	121—128	—
30	70	6	59,64	89,49	7,94	2,57	8,33	94,67	120—127	0,0855
40	60	8	54,62	89,14	7,89	2,97	9,62	90,38	119—126	—
50	50	—	17,38	88,92	7,77	3,31	10,61	89,39	117—125	0,0689
60	40	31	47,70	88,81	7,69	3,50	11,34	88,66	116—125	—
70	30	—	19,32	87,22	8,17	4,61	14,93	85,06	105—120	0,0472
80	20	32	20,58	85,06	8,15	6,79	21,89	78,11	102—112	—
90	10	—	—	77,43	7,83	14,74	47,06	52,94	78—94	0,0344

Интересно отметить, что стирол, имеющий большую склонность к образованию пространственных (сшитых) полимеров при сополимеризации с изолированными диеновыми компонентами, вступает с указанными дивинилацеталами в сополимеризацию, образуя только линейные растворимые и плавкие сополимеры.

Как видно из данных таблиц, при увеличении содержания дивинилацеталей в исходной смеси мономеров скорость реакции сополимеризации

Таблица 2

Сополимеризация дивинилэтанала со стиролом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Глубина полимеризации, %	Элементарный состав сополимера, %			Содержание звеньев в сополимере, мол. %		Т. пл. сополимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
дивинилэтаналь	стирол			С	Н	О	дивинилэтаналь	стирол		
10	90	4	80,4	90,33	7,82	1,85	5,71	94,29	108—146	—
20	80	5	67,4	90,0	7,85	2,15	7,04	92,96	108—140	—
30	70	5	51,2	89,91	7,79	2,30	7,53	92,47	108—140	0,0841
40	60	8	52,5	89,35	7,98	2,67	8,75	91,25	105—135	—
50	50	15	47,3	88,38	7,98	3,64	11,97	88,03	105—135	0,0676
60	40	45	38,95	86,61	7,49	5,90	19,54	80,46	97—125	—
70	30	80	26,5	86,15	7,84	6,01	19,92	80,08	97—125	0,0522
80	20	80	19,7	84,07	8,17	7,76	25,86	74,14	96—120	—
90	10	80	9,8	78,88	8,48	12,64	42,80	57,20	88—104	0,0408

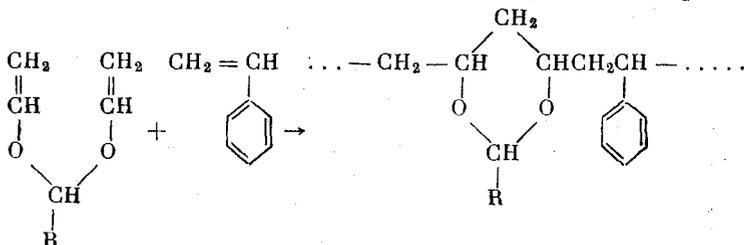
Таблица 3

Сополимеризация дивинилбутирала со стиролом

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Продолжительность полимеризации, часы	Глубина полимеризации, %	Элементарный состав сополимера, %			Содержание звеньев в сополимере, %		Т. пл. сополимера, °С	Удельная вязкость 0,5%-ного раствора сополимера в бензоле
дивинилбутираль	стирол			С	Н	О	дивинилбутираль	стирол		
10	90	1,5	62,3	92,16	7,33	0,51	1,65	98,35	116—120	0,1219
20	80	3	55,2	91,03	8,15	0,82	2,68	97,32	116—120	—
30	70	9,5	53,5	90,11	8,10	1,89	5,94	94,06	115—120	0,0924
40	60	19,5	40,4	89,43	8,02	2,55	8,54	91,46	114—120	—
50	50	28,5	57,4	87,74	8,01	4,25	14,53	85,47	105—116	0,0655
60	40	70	25,3	87,24	8,11	4,65	15,99	84,01	105—112	—
70	30	80	8,6	85,32	7,70	6,98	24,73	75,37	104—108	0,0498
80	20	80	8,4	83,05	7,24	9,71	35,70	64,30	95—98	—
90	10	100	—	77,36	8,99	13,65	52,94	48,06	50—56	—

значительно понижается и при этом обогащение сополимеров дивинилацетальными звеньями происходит слабо. Увеличение содержания дивинилацетальных звеньев в сополимере приводит к понижению как температуры плавления, так и молекулярного веса полимера.

Все полученные сополимеры представляют собой плавкие белые порошки, растворимые в бензоле, четыреххлористом углероде и т. д. По данным ИК-спектроскопии в сополимерах практически не содержится остаточных двойных связей (винильной группы), что подтверждает циклический механизм реакции сополимеризации. При сополимеризации, аналогично гомополимеризации дивинилацеталей [2], имеет место образование 1,3-диоксановых циклов в главной цепи полимера.



где R = H, CH<sub>3</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.

Для количественной характеристики способности дивинилацеталей вступать в реакцию сополимеризации со стиролом нами были вычислены относительные активности мономеров. Константы совместной циклической

полимеризации дивинилацеталей со стиролом были определены с помощью дифференциального уравнения Майо и Льюиса [3] по методу «пересечения»

Таблица 4

Константы сополимеризации дивинилацеталей ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )

Дивинилацеталь ( $M_1$ )	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
Дивинилформаль	$0,05 \pm 0,05$	$8,60 \pm 1,3$	0,43
Дивинилэтаналь	$0,02 \pm 0,02$	$6,75 \pm 0,55$	0,135
Дивинилбутираль	$0,01 \pm 0,01$	$3,05 \pm 0,6$	0,03

для чего были поставлены опыты с небольшой глубиной сополимеризации при  $80^\circ$ . Найденные значения  $r_1$  и  $r_2$  для изученных систем приведены в табл. 4.

Из рассмотрения значений констант сополимеризации видно, что макрорадикалы, оканчивающиеся как звеном дивинилацетала\*, так и звеном стирола, значительно быстрее реагируют с мономерным стиролом, чем с мономерным дивинилацеталем. В гомологическом ряду дивинилацеталей относительная активность радикала стирола ( $r_2$ ) к мономерному дивинилацеталу понижается с увеличением молекулярного веса альдегидного остатка ацеталей. Несмотря на большую погрешность при определении  $r_1$ , аналогичная закономерность наблюдается и для дивинилацеталей — с усложнением цепи ацетала происходит уменьшение его относительной активности. В ряду мономеров дивинилформаль — дивинилэтаналь — дивинилбутираль имеет место постепенное увеличение способности присоединения мономера стирола к циклическому радикалу дивинилацетала. Этот вывод подтверждается увеличением эффекта чередования, определяемого по произведению констант сополимеризации (уменьшение  $r_1 \cdot r_2$  по мере увеличения длины цепи ацетала). Величины констант сополимеризации указывают на то, что дивинилацетали в реакциях со стиролом являются менее активными мономерами, вследствие чего продукты сополимеризации всегда сильно обогащены стиролом по сравнению с его содержанием в исходной смеси.

Изученная реакция сополимеризации дивинилацеталей со стиролом дает возможность простым и удобным способом ввести в цепь полистирола достаточное количество ацеталированных звеньев винилового спирта.

#### Выводы

1. Изучена совместная полимеризация дивинилформаль, дивинилэтаналь и дивинилбутираль со стиролом в присутствии перекиси бензоила.
2. Реакция сополимеризации протекает по циклическому механизму с образованием 1,3-диоксановых звеньев в главной цепи полимера.
3. Определены значения констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ .

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступила в редакцию  
10 IV 1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мацюян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомолек. соед., 3, 1140, 1961.
2. С. Г. Мацюян, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г., Секция I, стр. 101.
3. Т. Алфрей, Дж. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд. ин. лит., М., 1953, стр. 17.

#### STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION. VIII. CYCLIC COPOLYMERIZATION OF DIVINYLALETALS WITH STYRENE

S. G. Matsoyan, M. G. Avetyan, M. G. Voskonyan

#### Summary

The copolymerization of divinylformal, divinylethanal and divinylbutyral with styrene in the presence of benzoylperoxide has been investigated. It has been shown that the reaction proceeds according to the cyclic mechanism. The relative monomer reactivity constants have been determined.

\* Активным радикалом с дивинилацетальной концевой группой является циклическая (1,3-диоксановая) структура.