

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА  
и *n*-ФОРМИЛСТИРОЛА И ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ  
ПОЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ**

***Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, Ю. А. Ольденкоп***

В литературе опубликовано большое количество работ по получению полистирола с различными функциональными боковыми группами в макромолекуле. Галоген-, алкил- [1], *m*-циан- [2], *m*-нитро- [3] и *o*-гидрокси- [4] функции были введены в макромолекулы полистирола полимеризацией мономеров, содержащих указанные группы. Марвел [5] исследовал полимеризацию *n*-винилбензойной кислоты и ее метилового эфира. Альдегидная функция была введена в макромолекулу полистирола путем химического взаимодействия поли-(*n*-хлорметил)стирола с диметилсульфоксидом [6] и поли-*n*-литийстирола с диметилформамидом [7]. Кроме того, полимеры с альдегидными функциями получены полимеризацией *m*-

Таблица 1

**Химический состав сополимеров, полученных при  
сополимеризации стирола и *n*-формилстирола  
в присутствии перекиси ацетил-*n*-валерила**

Сополимеры	Мольное соотношение стирол : <i>n</i> -формилстирол в исходной смеси	Мольное соотношение стирол : <i>n</i> -формилстирол в сополимерах	
		по данным элементарного анализа	по данным титрования
I	5 : 1	3,21 : 1	3,18 : 1
II	4 : 1	2,14 : 1	2,49 : 1
III	3 : 1	1,78 : 1	1,89 : 1
IV	2,5 : 1	1,49 : 1	1,54 : 1
V	2 : 1	1,19 : 1	1,60 : 1

Таблица 2

**Фракционирование сополимера, полученного при  
сополимеризации стирола (5 моль) и *n*-формилстирола  
(1 моль) в присутствии динитрила азоизомасляной  
кислоты \***

Фракция, №	Вес фракций, г	Весовая доля, %	[η]
1	0,2432	9,3	0,59
2	0,2745	10,4	0,48
3	0,3445	13,1	0,43
4	0,4515	17,2	0,39
5	0,5000	19,0	0,29
6	0,5800	22,1	0,23
7	0,2340	8,9	0,13

\* Для фракционирования взято 2,8 г сополимера,  $[\eta] = 0,33$ .

и *n*-формилстиролов [8]. При этом авторы отмечают образование спицых полимеров, что обусловлено, по их мнению, участием в реакции полимеризации альдегидной группы формилстиролов.

В данной работе нами исследована возможность получения растворимого полистирола с альдегидными функциональными группами в боковой цепи сополимеризацией стирола и *n*-формилстирола. Соотношение мономерных единиц стирол: *n*-формилстирол в макромолекуле сополимера бы-

ло определено по данным элементарного анализа и титрованием альдегидных функций. Результаты представлены в табл. 1.

Как следует из приведенного в таблице мольного соотношения мономерных единиц в макромолекуле сополимеров, *n*-формилстирол является более активным мономером, чем стирол.

Во всех образцах присутствует нерастворимая фракция, которая составляет 1–2% от веса сополимеров I и II, 4,5% от веса сополимера III и 14–20% от веса сополимеров IV и V. Анализ нерастворимой фракции с помощью ИК-спектроскопии указывает на образование сополимера, содержащего до 65 мол. % *n*-формилстирола.

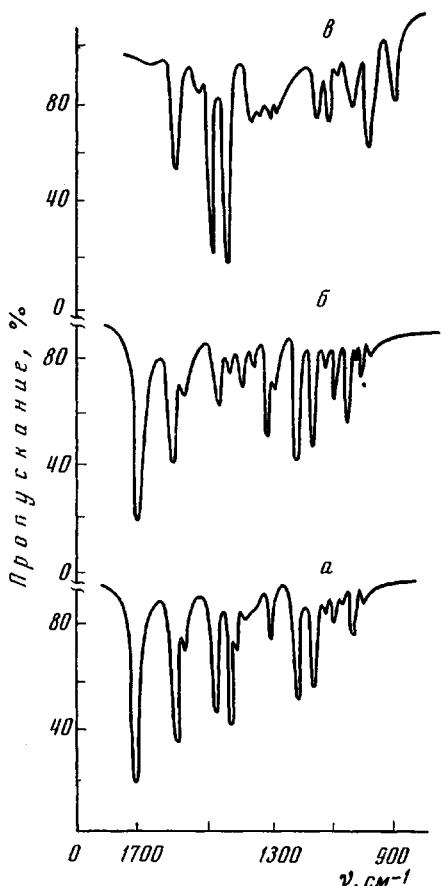
На рисунке представлены ИК-спектры сополимера I, полистирола и *n*-изопропилбензойного альдегида. Надо отметить, что в спектре сополимера присутствует интенсивная полоса при  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующая поглощению карбонильной группы; аналогичная полоса присутствует в спектре *n*-изопропилбензойного альдегида. В спектре полистирола поглощения в области  $1700 \text{ cm}^{-1}$  не наблюдается.

Сополимеры стирола и *n*-формилстирола неоднородны по составу. Результаты фракционирования одного из образцов методом дробного осаждения (растворитель — метилэтилкетон, осадитель — метиловый спирт) представлены в табл. 2.

Анализ фракций с помощью ИК-спектроскопии показал, что в спектрах всех выделенных фракций присутствует полоса, принадлежащая поглощению карбонильной группы. Гомополимера стирола не обнаружено.

Сополимеры заметно различаются по растворимости в органических растворителях. Так, если сополимер I растворим в бензоле, хлороформе, четыреххлористом углероде и диметилформамиде, то сополимер V медленно и плохо растворим в хлороформе и диметилформамиде, т. е. растворимость сополимеров уменьшается по мере увеличения содержания альдегидных функций в макромолекуле. Сополимер, содержащий до 65 мол. % *n*-формилстирола, только набухает в диметилформамиде.

Значения характеристических вязкостей сополимеров, определенные при  $20^\circ$  в растворе диметилформамида, несколько возрастают в ряду I <



ИК-спектры сополимера стирола и *n*-формилстирола (a); *n*-изопропилбензойного альдегида (b) и полистирола (c)

< II < III, т. е. увеличиваются с увеличением количества альдегидных функций в макромолекуле и соответственно равны 0,53, 0,57 и 0,59.

Как сообщалось ранее [8], при полимеризации *n*-формилстирола в присутствии перекиси бензоила получен абсолютно нерастворимый поли-*n*-формилстирол. Браун [7] объясняет образование сшивок участием в полимеризации альдегидной группы *n*-формилстирола.

На наш взгляд, причиной, приводящей к образованию сшитых полимеров, является передача цепи через альдегидную группу мономера.

Это предположение подтверждается литературными данными. Так, при попытке сополимеризовать бензальдегид со стиролом при  $\gamma$ -облучении был получен только полистирол и лишь в присутствии ионного катализатора  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  имела место сополимеризация по альдегидной группе [9].

С другой стороны, при радикальной полимеризации *n*-( $\beta$ -бромэтил)-стирола [10], содержащего в *n*-положении не способную к полимеризации  $\beta$ -бромэтильную функцию, получены спицкие полимеры. Образование спивок авторы объясняют наличием реакции передачи цепи через  $\beta$ -бромэтильную функцию, которая является эффективным передатчиком цепи.

Таблица 3

Реакции химического превращения альдегидной функции сополимеров стирола и *n*-формилстирола (сополимер III)\*

Продукты превращения сополимеров	Условия реакции		
	весовое соотношение реагентов сополимер : реагент	температура реакции, °C	продолжительность реакции, часы
Фенилгидразоны	1 : 25	150	5
Азины	1 : 10 **	130	5
Основания Шиффа	1 : 50	154	3
Оксими	1 : 15 **	18	2
Ацетали	1 : 100	18	2

\* Приведенные для сополимера III условия реакций применимы и для сополимеров I–V.

\*\* Реакцию проводили в растворе диметилформамида.

С этой точки зрения представлялось интересным посмотреть, какое влияние на полимеризацию *n*-формилстирола оказывает введение в реакционную смесь более эффективного передатчика цепи, чем альдегиды. В качестве такого передатчика был взят бензилмеркаптан, так как определенная при полимеризации винилацетата константа передачи цепи для бензилмеркаптана в 20 раз превосходит константу передачи цепи для бензальдегида [11].

Была проведена полимеризация *n*-формилстирола в присутствии перекиси ацетил-*n*-валерила. При глубине превращения 100% был получен спицкий нерастворимый поли-*n*-формилстирол. Полимеризация же в присутствии бензилмеркаптана (0,106 моль/л) приводит к получению растворимого полимера.

Нами также изучены реакции химического превращения альдегидной группы сополимеров с фенилгидразином, гидразином солянокислым, анилином, гидроксилином солянокислым и метиловым спиртом. Результаты представлены в табл. 3.

Во всех приведенных опытах было достигнуто полное превращение альдегидной функции сополимера, за исключением реакции взаимодействия с солянокислым гидразином. Даже при повышении температуры и увеличении продолжительности реакции удалось достичь только 65% превращения альдегидной функции образца с этим реагентом. Вероятно, образующиеся сразу при прибавлении реагента уже при комнатной температуре нерастворимые азины препятствуют дальнейшему превращению сополимера.

Образование ацеталей при взаимодействии с метиловым спиртом происходит только в присутствии  $\text{HCl}$  (0,5 мл конц.  $\text{HCl}$  на 80 мл метилового спирта). Ацетали образуются в течение двух часов, в то время как выдерживание образца в метиловом спирте в течение двух суток и более без добавки  $\text{HCl}$  не оказывает влияния на альдегидную функцию, что позволило использовать метиловый спирт для осаждения сополимеров.

## Экспериментальная часть

Синтез *n*-формилстирола. *n*-Формилстирол получен из *n*-хлорстирола по методу Дэле [12], т. кип. 80—82°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,5985.

Получение сополимеров. Сополимеризацию *n*-формилстирола со стиролом проводили в блоке при  $80 \pm 0,1^\circ$  в присутствии перекиси ацетил-*n*-валерила (0,028 моль/л) до глубины ~50%. Мольные соотношения мономеров указаны в табл. 1. Реакцию проводили в ампулах под азотом, продолжительность реакции — 2 часа, после чего ампулы вскрывали, содержимое растворяли в хлороформе и раствор выливали в шести—семикратный избыток метилового спирта. Сополимеры IV и V растворяли в большом количестве хлороформа в течение двух суток, не растворимая фракция присутствовала в растворе в виде прозрачных набухших пленок. Сополимеры осаждали большим избытком метилового спирта без фильтрации нерастворимой фракции, переосаждали трижды, промывали на фильтре метиловым спиртом и сушили в вакууме при 40°.

Определение содержания альдегидных функций в сополимере методом титрования. 0,2—0,3 г сополимера растворяли в 10—15 мл диметилформамида. После полного растворения сополимера к раствору добавляли пятнадцатикратный весовой избыток солянокислого гидроксиламина в диметилформамиде. Смесь выдерживали в течение 2 час. при комнатной температуре. Затем добавляли 50 мл дистиллированной воды. Выпавший осадок отфильтровывали и еще промывали на фильтре (50 мл дистиллированной воды). Затем добавляли 0,8 мл бромфенолового синего (1%-ный раствор в этаноле), и раствор титровали 0,1 н. NaOH до сине-зеленої окраски.

ИК-спектры сополимеров I—V. Регистрировали на спектрофотометре UR-10 в области 1800—900 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr (7 мг / 2 г KBr).

Получение производных сополимеров стирола и *n*-формилстирола. Условия получения производных сополимеров представлены в табл. 3. Как правило, для реакций использовали навески 0,2—0,3 г сополимера в большом избытке соответствующих реагентов. Полноту замещения альдегидных функций сополимеров контролировали с помощью ИК-спектроскопии. Основания Шиффа сополимеров получали по методу [7].

## Выводы

1. Исследована сополимеризация стирола и *n*-формилстирола в блоке при различных мольных соотношениях мономеров. Получены растворимые сополимеры стирола и *n*-формилстирола с альдегидными функциями в боковой цепи.

2. Изучены реакции химического превращения альдегидных функций полученных сополимеров.

3. Высказано предположение, что при полимеризации *n*-формилстирола и сополимерации его со стиролом имеет место реакция передачи цепи через альдегидные группы, приводящая к образованию спицовых полимеров, и показана возможность получения растворимого полимера при полимеризации *n*-формилстирола в присутствии бензилмеркаптана.

Белорусский государственный университет  
имени В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
8 VII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Котон, Химич. пром-сть, 1961, № 6, 371.
2. R. H. Wiley, N. R. Smith, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1560, 1948.
3. R. H. Wiley, N. R. Smith, J. Polymer Sci., 3, 44, 1948.
4. M. Kato, H. Kamogawa, J. Polymer Sci., 4, A-1, 1773, 1966.
5. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2250, 1945.
6. J. T. Ayres, Ch. M. Mann, J. Polymer Sci., B3, 505, 1965.
7. D. Braun, Makromolek. Chem., 44-46, 269, 1961.
8. R. H. Wiley, P. H. Hobson, J. Polymer Sci., 5, 483, 1950.
9. R. Raff, J. Z. Cook, B. V. Ettling, J. Polymer Sci. A3, 3511, 1965.
10. D. Braun, H. Georg, Makromolek. Chem. 78, 100, 1964.
11. A. A. Vanschadt, D. Xardy, Acta Chim. Hung. 20, 381, 1959.
12. W. J. Dale, L. Starr, Ch. M. Strobel, J. Organ. Chem., 26, 2224, 1961.