

9. H. Fujita, Foundations of Ultracentrifugal Analysis, Toyonaka, 1973.
  10. G. H. Weiss, D. A. Yphantis, J. Polymer Sci., 10, A-2, 339, 1972.
  11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
  12. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А14, 2252, 1972.
  13. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А17, 439, 1975.
  14. T. Kotaka, N. Donkai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1457, 1968.
  15. А. Н. Черкасов, Т. Н. Осипова, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., А10, 1349, 1968.
  16. В. М. Беляев, В. П. Будтов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., Б15, 66, 1973.
  17. И. К. Некрасов, К. Г. Хабарова, Н. П. Никитина, Высокомолек. соед., А18, 778, 1976.
  18. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А19, 649, 1977.
  19. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А19, 910, 1977.
  20. D. Margerison, D. R. Bain, B. Kiely, Polymer, 14, 133, 1973.
- 

УДК 541.64:547(39+538)

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ФОРМИЛСТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Григорьев В. В., Бурыкина Л. К., Зятъков И. П.,  
Сагайдак Д. И.*

Введение функциональных групп различной химической природы в макромолекулу полимера представляет значительный интерес для последующей модификации этих соединений.

Попытки получения ПС с альдегидными группами в боковой цепи [1, 2] приводили в основном к образованию спиральных полимеров. Ранее нами были получены растворимые сополимеры *n*-формилстирола и стирола, содержащие в боковой цепи свободные альдегидные группы [3]. Данная работа посвящена исследованию сополимеризации *n*-формилстирола и метилметакрилата (ММА).

*n*-Формилстирол синтезировали по методике [4], очищали трехкратной перегонкой в вакууме, т. кип. 75–76°/2 тор,  $n_D^{25}$  1,5972.

ММА и стирол очищали по обычным методикам [5]. Содержание мономера 99,7–99,8%.

ДАК дважды перекристаллизовывали из абсолютного этилового эфира, т. пл. 101–102°.

Сополимеризацию проводили в массе при 60, 70 и  $80 \pm 0,1^\circ$  в присутствии 0,02 моль/л ДАК до различной глубины превращения.

Соотношение взятых для сополимеризации мономеров варьировали в широких пределах. Сополимеры очищали переосаждением из хлористого метиlena в шести семикратный избыток изопропанола, тщательно промывали на фильтре и сушили в вакууме до постоянного веса.

Вязкость растворов измеряли в вискозиметре типа Уббелоде в хлорбензоле при  $25 \pm 0,01^\circ$ .

Содержание альдегидных групп в сополимерах определяли методом титрования [3]. ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометре UR-10. УФ-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометре Specord – UV – Vis.

Наличие в сополимерах *n*-формилстирольных единиц было показано с помощью ИК- и УФ-спектроскопии.

На рис. 1 представлены ИК-спектры сополимера *n*-формилстирола и MMA, а также спектры *n*-изопропилбензойного альдегида и ПММА. В спектре сополимера присутствует интенсивная полоса  $1709 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний карбонильной группы, а также характерная для альдегидной группы полоса  $2730 \text{ см}^{-1}$ ; аналогичные полосы присутствуют в спектре *n*-изопропилбензойного альдегида. Кроме того, в спектре сополимера четко

проявляется полоса поглощения  $1725 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний сложно-эфирной C=O-группы MMA, а также полоса  $1380 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний метильной группы. Обе эти полосы присутствуют в спектре ПММА.

На рис. 2 представлены УФ-спектры сополимера *n*-формилстирола и MMA, *n*-формилстирола и поли-*n*-формилстирола в области 220–300 нм. В указанной области *n*-формилстирол имеет полосу поглощения с макси-

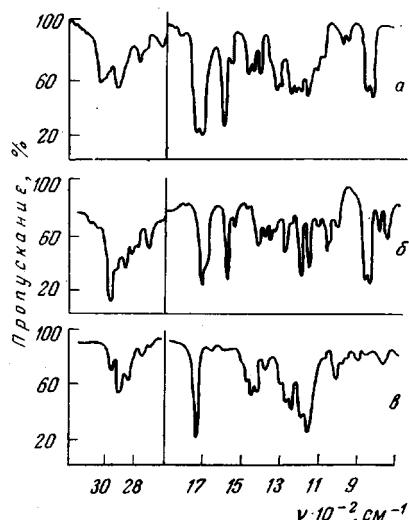


Рис. 1. ИК-спектры сополимера *n*-формилстирола и MMA (a), *n*-изопропилбензойного альдегида (б) и ПММА (в)

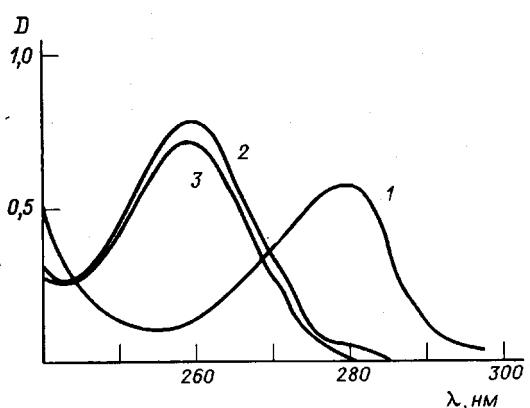


Рис. 2. УФ-спектры *n*-формилстирола (1), поли-*n*-формилстирола (2) и сополимера *n*-формилстирола и MMA (3)

мумом 282 нм, принадлежащую сопряженной системе карбонильная группа—фенильное кольцо.

В работе [6] было показано, что при гомополимеризации *n*-формилстирола и его сополимеризации со стиролом происходит уменьшение  $\pi$ -электронной системы молекулы, приводящее к гипсохромному сдвигу полосы поглощения, в результате чего она имеет максимум 260 нм. ПММА в данной области не имеет четко выраженной полосы поглощения [7], а дает лишь фоновый вклад в интегральную интенсивность поглощения сополимера.

Результаты исследования скорости превращения мономеров указывают на значительное повышение общей скорости сополимеризации с ростом температуры (рис. 3).

Введение в исходную смесь мономеров *n*-формилстирола приводит к резкому уменьшению скорости сополимеризации по сравнению со скоростью гомополимеризации MMA. Так, при содержании *n*-формилстирола в исходной смеси мономеров 4,8 и 9,1 мол. % выход сополимера за 30 мин. снижается по сравнению с выходом ПММА в 2,6 и 3,7 раза соответственно.

Поскольку при использовании в качестве инициатора ДАК скорость инициирования не зависит от состава мономерной смеси [8], уменьшение общей скорости сополимеризации может быть связано с увеличением скорости обрыва по сравнению с относительно малой скоростью роста цепи. Увеличение скорости обрыва при сополимеризации обусловлено преимущественным протеканием перекрестного обрыва пар радикалов с различными концевыми звенями [9]. Надо отметить, что этот эффект для пары *n*-формилстирол — MMA выражен сильнее, чем для пары стирол — MMA (рис. 3, кривые 3, 5).

На основании данных рис. 3 определяли начальные скорости реакции  $v_0$ .

Исходя из значения  $v_0$  при различных температурах рассчитано значение кажущейся энергии активации реакции сополимеризации при соотношении *n*-формилстирол: MMA = 9,1:90,9 мол. % ( $E_a = 25,1$  ккал/моль) [10].

При сополимеризации *n*-формилстирола и MMA имеет место резкое возрастание скорости реакции во времени, обусловленное увеличением моле-

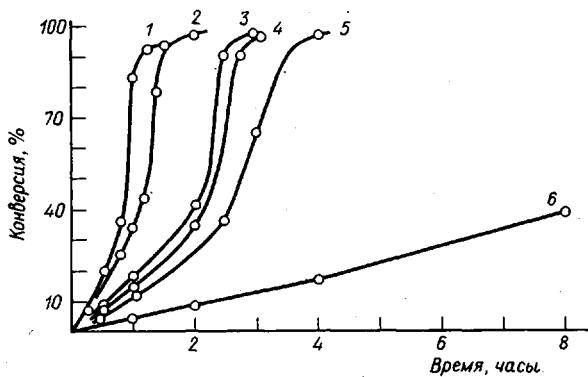
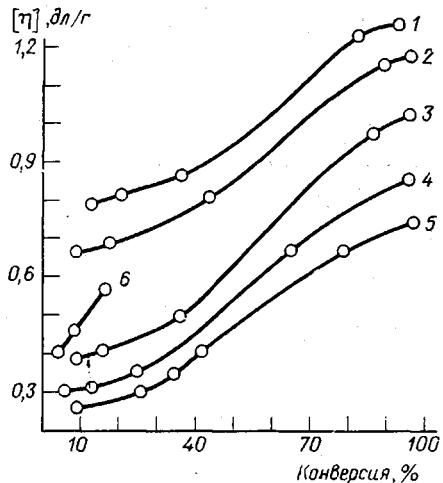


Рис. 3. Зависимость конверсии от продолжительности реакции полимеризации MMA при 70° (1), сополимеризации *n*-формилстирола (9,1 мол. %) и MMA при 80 (2), 70 (5) 60° (6); сополимеризации стирола (9,1 моль. %) и MMA при 70° (3) и сополимеризации *n*-формилстирола (4,8 мол. %) и MMA при 70° (4)

кулярной массы сополимеров, о чем свидетельствуют значения характеристических вязкостей [ $\eta$ ]. Из рис. 4 видно, что значения [ $\eta$ ] сополимеров возрастают при понижении температуры реакции.

Уменьшение характеристических вязкостей, а следовательно, и молекулярных масс сополимеров, при увеличении содержания *n*-формилстирола

Рис. 4. Изменение характеристической вязкости полимеров с глубиной превращения при полимеризации MMA при 70° (1), сополимеризации стирола (9,1 мол. %) и MMA при 70° (2), сополимеризации *n*-формилстирола (4,8 мол. %) и MMA при 70° (3), сополимеризации *n*-формилстирола (9,1 мол. %) и MMA при 70° (4), 80 (5) и 60° (6)



в исходной смеси мономеров, вероятно, объясняется значительным перекрестным обрывом в системе, о котором упоминалось выше, причем этот эффект оказывает более сильное влияние на молекулярные массы сополимеров *n*-формилстирола и MMA по сравнению с сополимерами стирола и MMA (рис. 4, кривые 2, 4). Можно предположить, что для пары *n*-формилстирол — MMA характерна значительная тенденция к чередованию.

Образование нерастворимых спицтых сополимеров при высоком (16–50 мол. %) содержании *n*-формилстиrolа в исходной смеси и при конверсии выше 40–50% обусловлено, как было отмечено ранее [3], протеканием реакции передачи цепи на альдегидную группу сополимеров. Добавление в исходную смесь мономеров эффективного регулятора цепи – додецилмеркаптана ( $c=0,01$  моль/л) позволяет получать растворимые сополимеры при конверсии 60–70%.

**Определение констант сополимеризации *n*-формилстиrolа ( $M_1$ ) и MMA ( $M_2$ )**

$M_1$ , мол. %	T, °C	Конверсия, %	$m_1$ , мол. %	$r_1$	$r_2$
50,0	80	10,1	61,1	1,09	0,29
33,4		7,4	49,0		
20,0		7,9	36,5		
9,1		8,1	21,8		
50,0	70	10,2	61,3	1,03	0,27
42,3		7,8	56,4		
33,5		6,9	49,3		
20,0		5,2	37,3		
10,1		4,2	23,1		
4,8		7,3	13,7		
50,0	60	9,8	62,1	1,05	0,28
33,4		7,1	49,7		
20,0		5,1	37,5		
9,1		4,3	22,0		

На основании данных о составе сополимеров, полученных на начальных стадиях сополимеризации (таблица), по методу Файнемана – Росса [11] были рассчитаны константы сополимеризации мономеров при 60, 70 и 80°. Как видно из таблицы, значения констант практически не зависят от температуры в исследованном интервале.

Белорусский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
8 VII 1977

**ЛИТЕРАТУРА**

1. J. T. Ayres, C. M. Mann, J. Polymer Sci., B3, 505, 1965.
2. R. H. Wiley, P. H. Hobson, J. Polymer Sci., 5, 483, 1950.
3. Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, Ю. А. Ольдекоп. Высокомолек. соед., B12, 732, 1970.
4. W. J. Dale, L. Starr, C. M. Strobel, J. Organ. Chem., 26, 2224, 1961.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 339.
6. И. П. Заятьков, Н. И. Аleshkevich, Д. И. Сагайдак, В. В. Сытко, IV Всесоюзная конференция по ВУФ-спектроскопии, Ужгород, 1975, стр. 216.
7. S. Onari, Chem. Phys. Soc. Japan, 26, 500, 1962.
8. C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1930, 1949.
9. Д. Хэм, Сополимеризация, «Химия», 1971, стр. 453.
10. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнопре, Курс химической кинетики, «Высшая школа» 1974, стр. 48.
11. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.