

**СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ  
*n*-ФОРМИЛСТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

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

Одним из распространенных методов получения полифункциональных полимеров с перекисными группами в макромолекулах является окисление их кислородом или воздухом [1–3]. Ранее нами была показана возможность введения диацильных перекисных групп в макромолекулу полистирола окислением сополимеров стирола и *n*-формилстирола в присутствии уксусного ангидрида [4]. В настоящей работе исследовано окисление альдегидных групп сополимеров *n*-формилстирола и метилметакрилата, приводящее к получению высокомолекулярных соединений, содержащих наряду с перекисными функциональные группы другой химической природы.

Уксусный ангидрид выдерживали над металлическим натрием и перегоняли, т. кип. 138–139°.

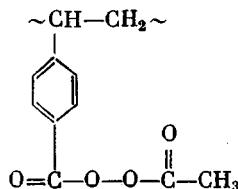
Бензол х.ч. перегоняли над  $P_2O_5$ , т. кип. 79,5°.

Сополимеры *n*-формилстирола и метилметакрилата получали по методу [5] в присутствии додецилмеркаптана.

Окисление сополимеров проводили в смеси бензол : уксусный ангидрид (4 : 1) в присутствии безводного ацетата натрия (0,2% от веса сополимеров) в качестве катализатора и при освещении лампой LRF-250 в замкнутой системе. Использовали 25–50-кратный мольный избыток уксусного ангидрида в расчете на мономерные звенья *n*-формилстирола.

Содержание перекисных групп в сополимерах определяли методом амперометрического титрования с двумя индикаторными платиновыми электродами [4]. ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрофотометре UR-20. Запись спектров проводили в растворе  $CHCl_3$  на трех- и четырехщелевой программе и при постоянной щели.

Окислению были подвергнуты сополимеры *n*-формилстирола и метилметакрилата, содержащие 38,9 (сополимер I) и 19,8 (сополимер II) мол.% *n*-формилстирола соответственно. Реакцию проводили при 30, 40 и 50°. При окислении альдегидных групп *n*-формилстирола кислородом в присутствии уксусного ангидрида в макромолекулах сополимеров образуются диацильные перекисные группы следующей структуры [4]:



Образование перекисных групп подтверждается данными ИК-спектроскопии. Теоретические расчеты колебательных спектров простейших несимметричных диацильных перекисей позволили установить, что до 82% вклада в потенциальную энергию колебаний с частотой  $1812 \pm 5$  и  $1773 \pm 5\text{ cm}^{-1}$  вносят валентные колебания  $C=O$ -группировок перекисной цепочки. В ИК-спектрах модельной перекиси ацетил-*n*-изопропилбензоила (АИПБ) наблюдается высокохарактеристичный по частоте, форме и соотношению интенсивностей дублет полос с максимумами  $1813 \pm 2$  и  $1772 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ , совпадающий с контуром поглощения в ИК-спектре окисленных сополимеров *n*-формилстирола и метилметакрилата. На рис. 1 представлены спектры поглощения растворов сополимеров I и II. В целом ИК-спектр

окисленного сополимера является аддитивной функцией ИК-спектров составляющих компонент и содержит полосы метилметакрилата, *пара*-замещенных бензольных колец и перекисной цепочки. В процессе окисления сополимеров в их ИК-спектрах наблюдается заметное уменьшение полосы на  $1707 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей  $\nu_{\text{C=O}}$  альдегидной группировке. Согласно

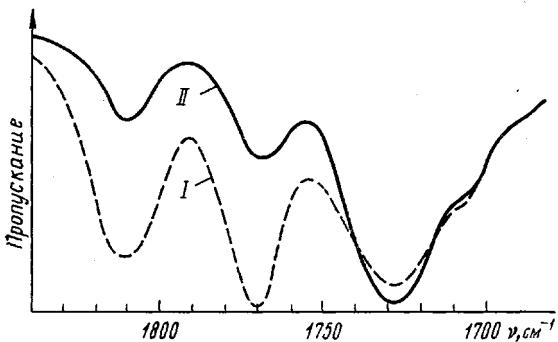


Рис. 1. ИК-спектры растворов сополимеров I и II;  $c=15 \text{ г/л}$ ,  
 $d=0,404 \text{ мм}$

расчетам, от 37 до 43% в потенциальную энергию колебаний в области  $1170 \pm 10$  и  $1230 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  вносят валентные колебания собственно перекисной цепочки. В ИК-спектрах окисленных сополимеров I и II наблюдается набор полос  $1172$  и  $1239 \text{ см}^{-1}$ , совпадающий с теоретически рассчитанным поглощением и с полосами в ИК-спектре модельной перекиси АИПБ.

На рис. 2 показано накопление перекиси во времени при окислении сополимеров I и II. Как видно из графика, в результате реакции было достигнуто практически полное превращение альдегидных групп в перекисные. Так, для сополимеров I и II, по данным химического анализа, максимальное содержание активного кислорода в превращенных образцах составило 2,96 и 1,64% соответственно, в то время как теоретическое содержание активного кислорода при полном превращении альдегидных групп в диацильные перекисные для этих сополимеров должно составить 3,02 и 1,54% соответственно. Как видно, для сополимера II содержание активного кислорода превышает теоретически рассчитанное. Это, вероятно, обусловлено образованием гидроперекисных групп при окислении основной цепи сополимеров. Действительно, химический анализ образцов ПММА, окисленных в аналогичных условиях, показывает содержание в них 0,10—0,12% активного кислорода. Значительное поглощение кислорода наблюдали ранее [6] в процессе жидкофазного окисления ПММА и сополимеров стирола и метилметакрилата.

Из рис. 2 видно, что повышение температуры заметно ускоряет реакцию, но при этом происходит частичное разложение перекисных групп с образованием спицых полимеров, что проявляется при  $40$  и особенно при  $50^\circ$ . Этот эффект сильнее выражен для сополимера I.

Известно, что при окислении полимеров имеет место деструкция полимерной цепи. Так, значительная (до 50% и более) деструкция была отмечена Риссом [7] при окислении полистирола техническим кислородом. С другой стороны, Натта сообщил, что окисление полистирола кислородом или воздухом при  $70^\circ$  протекает без значительной деструкции (отмечено уменьшение молекулярной массы полистирола на 10—20%) [2, 8]. При окислении сополимеров стирола и *n*-формилстирола было отмечено уменьшение характеристической вязкости окисленных сополимеров на 15—40% от первоначальных значений [9]. В случае сополимеров *n*-формилстирола и метилметакрилата значения  $[\eta]$  превращенных образцов всего на 4—10% меньше исходных.

Изменяется характер растворимости окисленных образцов. Так, сополимер I нерастворим в бензоле и толуоле, в то время как окисленный образец хорошо растворим в указанных растворителях.

Окисленные сополимеры представляют собой мелкодисперсные вещества, стабильные при хранении в течение длительного времени при 0—4°.

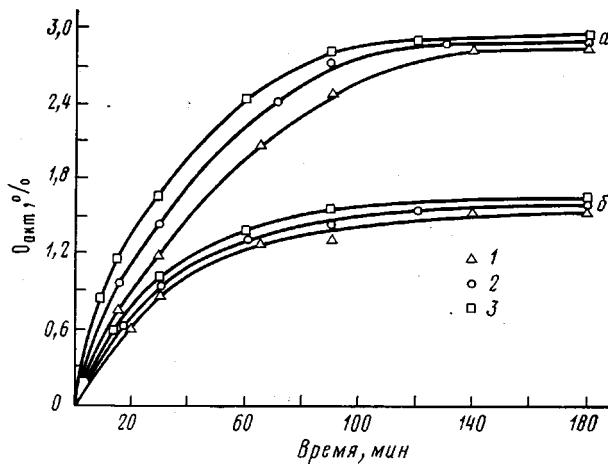


Рис. 2. Окисление сополимеров *n*-формилстиrola и метилметакрилата:

*а* — сополимер I; *б* — сополимер II (38,9 и 19,8 мол. % *n*-формилстиrola соответственно). Температура реакции: 1 — 30, 2 — 40, 3 — 50°

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем  
Белорусского государственного  
университета им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию:  
15 IX 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 16, 345, 1955.
2. G. Natta, E. Beatti, F. Severini, J. Polymer Sci., 34, 685, 1959.
3. Г. С. Колесников, А. Е. Чучин, Высокомолек. соед., 7, 1753, 1965.
4. Г. С. Былина, Л. К. Бурыкина, Ю. А. Ольдекоп, Высокомолек. соед., Б12, 670, 1970.
5. В. В. Григорьев, Л. К. Бурыкина, И. П. Зятков, Д. И. Сагайдак, Высокомолек., соед., Б20, 191, 1978.
6. А. П. Андреев, В. В. Зайцева, Ю. С. Зайцев, Р. В. Кучер, Докл. АН УССР, 1975, серия Б, № 2, 118.
7. G. Riess, A. Banderet, Bull. Soc. chim. France, 1959, 51.
8. G. Natta, E. Beatti, F. Severini, Итал. пат. 556509, 1957; Chem. Abstrs., 53, 1839, 1959.
9. Л. К. Бурыкина, Кандидатская диссертация, Минск, БГУ им. В. И. Ленина, 1972.