

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

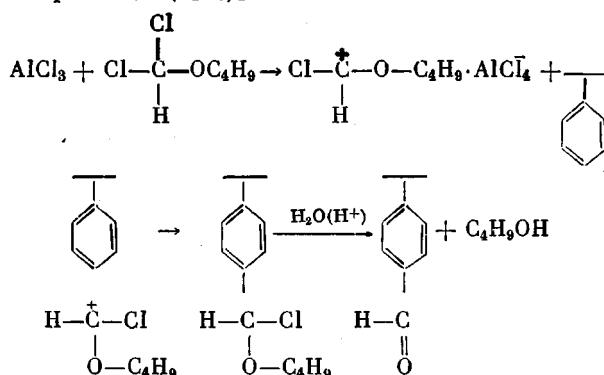
Григорьев В. В., Довнарович Н. А., Леташков А. В.,  
Пташников Ю. Л., Сагайдак Д. И.

Сополимеры *n*-формилстирола (ФС) со свободными альдегидными группами в боковых цепях обладают рядом важнейших технологических свойств [1]. Получение указанных сополимеров сопряжено с многостадийным и трудоемким синтезом исходного мономера *n*-формилстирола. Поэтому прямое введение альдегидных функций в макромолекулу позволяет сделать сополимеры ФС широкодоступными для промышленного использования.

Введение альдегидных групп в полистирол по методу [2] осложнено тем, что уже на ранних стадиях приводит к выпадению сплитой фракции. Это вполне объяснимо, поскольку катализаторы Фриделя – Крафтса являются высокоеффективными инициаторами полимеризации альдегидов.

Нами проведен поиск «мягкого» катализатора, который достаточно эффективно позволил бы вводить свободные альдегидные функции в полистирол, сохраняя растворимость полимеров.

Для формилирования использовали гранулированный промышленный полистирол,  $M_n=25,4 \cdot 10^4$ ,  $[\eta]=0,47$  (25°, МЭК) [3]. Дихлорметилметиловый (ДХММЭ) и дихлорметилбутиловый (ДХМБЭ) эфиры получали взаимодействием метилового и бутилового эфиров муравьиной кислоты с  $\text{PCl}_5$ . ДХММЭ: т. кип. 82–84°, ДХМБЭ: т. кип. 60–70°/3 мм рт. ст.,  $n_D^{20}$  1,4396. Реакция формилирования успешно проводится дихлорметилметиловым или дихлорметилбутиловым эфиром и при использовании комплексного катализатора  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  по схеме



Катализатор готовили, растворяя безводный хлористый алюминий в охлажденном абсолютном диэтиловом эфире. После растворения избытка эфира отгоняли в вакууме. Образовавшийся эфират треххлористого алюминия растворяли в хлористом метилене, очищенным по обычной методике. К 3%-ному раствору промышленного полистирола в хлористом метилене добавляли эквимольное количество дихлорметилметилового (дихлорметилбутилового) эфира, а затем рассчитанное количество катализатора. Реакцию проводили при комнатной температуре и по ее окончании смесь выливали в 2%-ный водный раствор соляной кислоты при 0°. Органический слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, фильтровали через стеклянный фильтр и высаждали полимер с помощью изопропанола. Полимер очищали пересаждением из хлористого метилена в изопропанол (или метанол), отфильтровывали и сушили при пониженном давлении в экскаторе, защищенном от света.

Содержание свободных альдегидных групп в модифицированных образцах устанавливалось по данным ИК- и УФ-спектров. Рост поглощения на  $1705 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и синхронное появление слабой полосы на  $2730 \text{ см}^{-1}$  однозначно свидетельствуют об отсутствии сильных взаимодействий, связывающих альдегидную функцию [4]. Градуировочные кривые для количественного определения содержания свободных группиро-

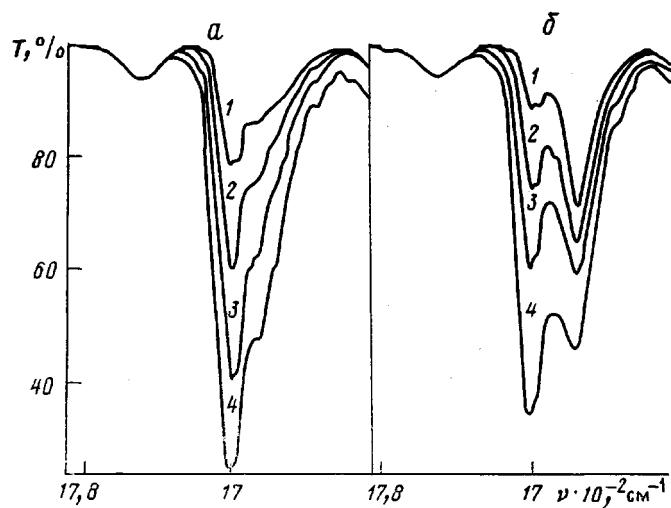


Рис. 1. ИК-спектры поглощения формилированного полистирола при содержании катализатора 0,4 (а) и 0,7 (б) моля на 1 моль ДХММЭ (ДХМБЭ).  $c=50$  г/л,  $d_p=0,418$  мм, раствор в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Время 15 (1), 30 (2), 60 (3) и 120 мин (4)

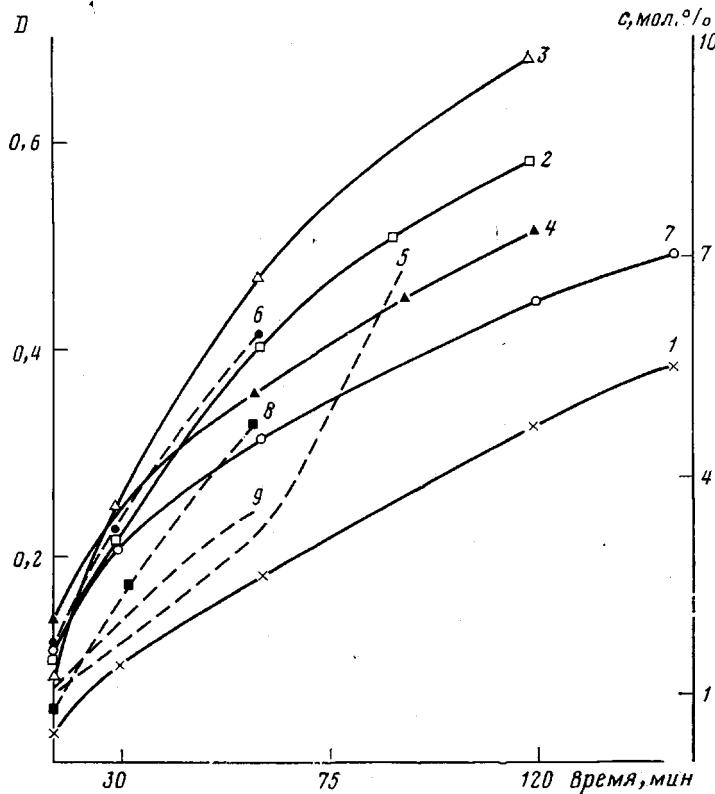


Рис. 2. Изменение оптической плотности  $D_0$  на  $1705 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  и содержания свободных альдегидных групп в формилированном полистироле при содержании катализатора в реакционной смеси 0,2 (1); 0,4 (2); 0,5 (3); 0,6 (4); 0,7 (5); 0,8 (6); 0,3 (7); 0,9 (8) и 1,0 молей на 1 моль ДХММЭ (ДХМБЭ) (9)

вок  $\text{--C}(=\text{O})\text{H}$  в формилированном полистироле получали по концентра-

ционным зависимостям поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  *n*-изопропилбензойного альдегида (ПИПБА). Форма контура и положение максимума полосы поглощения на спектrogramмах ПИПБА и образцов формилированного полистирола хорошо совпадают. Максимальная концентрация ПИПБА, соответствовавшая наибольшей достигнутой степени формилирования полистирола, составляла 5,6 г/л при приборных условиях регистрации спектров, указанных в подписи к рис. 1.

По интенсивности в максимуме полосы поглощения  $1705 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, *a*, кривые 1–4) проведен количественный анализ, результаты которого представлены на рис. 2. Как видно из этих зависимостей, наибольшая скорость формилирования достигается при 0,5 моля катализатора на 1 моль дихлорметилметилового эфира (кривая 3), и это соотношение реагентов обеспечивает максимальный процент формилирования, достигающий 9,7 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания катализатора снижает эффективность целевой реакции. Следует отметить, что уже на начальных стадиях формилирования, судя по ИК-спектрам, в полимере образуется побочный продукт, количество которого особенно заметно возрастает при 0,7 молях катализатора (рис. 1, *b*, кривые 1–4). При указанном соотношении реагентов кинетика целевой реакции существенно меняется (рис. 2, кривая 5). Содержание целевого продукта вначале значительно отстает от побочного, однако с 60-й минуты скорость образования свободных альдегидных групп резко возрастает (рис. 1, *b*, кривые 1, 4) и к 90-й минуте достигает значений, близких к максимальному содержанию, после чего интенсивно образуется спильтый продукт. Интересно, что при 0,8 м. содержании катализатора скорость образования свободных альдегидных групп до 60-й минуты совпадает с аналогичной реакцией при 0,4 м. содержании катализатора (рис. 2, кривые 2, 6). При 0,9 м. содержании катализатора вплоть до спильтки реакционной среды около 60-й мин реакция идет преимущественно по пути образования побочного продукта, природа и строение которого будут определены в дальнейшем.

С целью увеличения содержания альдегидных функций в полимере была сделана попытка интенсифицировать реакцию за счет воздействия ультразвуком с частотой 30 кГц. Исходный полистирол облучали в течение 40 мин, затем вводили реагенты при 1,1 моля содержания катализатора и раствор, терmostатированный при 20°, подвергали воздействию ультразвука в течение 5 мин с 30-минутным интервалом.

Реакция протекала практически линейно во времени в течение 270 мин, что в 2,5 раза превышает времена реакций до выпадения спильтых фракций без облучения. Количество вспецифических в полимер свободных альдегидных функций составило 10,8 мол. %.

Полученные прямым формилированием полимеры по основным функциональным свойствам соответствуют сополимерам *n*-формилстиrola со стиролом. Дальнейшее исследование реакций формилирования на полимерах различного ММР позволит получать полимеры с воспроизводимыми технологическими параметрами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зяльков И. П., Бурыкина Л. К., Григорьев В. В., Сагайдак Д. И. А. с. 622036 СССР//Б. И. 1978. № 32. С. 322.
2. Суда Х., Ямадзаки Т., Ода Р./Когё кагаку дзасси. 1961. Т. 64. № 11. С. 2060.
3. Горопцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л., С. 384.
4. Севченко А. Н., Зяльков И. П., Сагайдак Д. И., Шингель И. А./Журн. прикл. спектроскопии. 1970. Т. 13. № 4. С. 633.

Научно-исследовательский институт  
прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко  
при Белорусском государственном университете  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
5.III.1986