

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

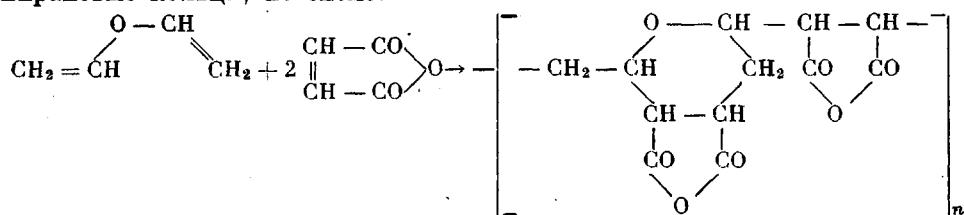
№ 1

УДК 541.64+678.71

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИБЕНЗАЛЬАЦЕТОНА

И. А. Арбузова, И. К. Мосевич

В последние годы получила большое распространение реакция циклической полимеризации несопряженных диеновых мономеров [1]. Недавними работами Батлера было показано, что некоторые ненасыщенные в положении-1,4 диеновые мономеры могут сополимеризоваться с рядомmonoолефиновых соединений с образованием линейных полимеров, содержащих шестичленные циклы, по механизму, близкому к описанному для 1,6-диеновых мономеров [2]. По данным Батлера дивиниловый эфир и малеиновый ангидрид сополимеризовались при молярном соотношении 1 : 2 с образованием полимерного ангидрида, содержащего тетрагидроциклические кольца, по схеме:



Аналогичным образом проходила реакция с дивинилметилсиланом, дивинилсульфоном и некоторыми другими дивинильными соединениями.

Представляло интерес установить, является ли эта схема реакции общей для сополимеров 1,4-диеновых мономеров или сополимеризация может протекать иным образом. В качестве 1,4-диенового мономера нами был взят дibenзальцетон и изучена его сополимеризация с малеиновым ангидридом.

В литературе отсутствуют данные о получении этих сополимеров. Имеется лишь упоминание о возможности получения сополимера дibenзальцетона с бутадиеном. Однако свойства этого продукта не исследовалось [3].

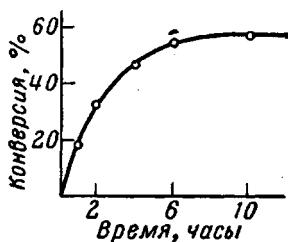
Нами были проведены опыты по сополимеризации дibenзальцетона с малеиновым ангидридом при молярном соотношении компонентов 1 : 2 и 1 : 1. Анализ полученных продуктов и число омыления показало, что в обоих случаях состав сополимеров соответствовал эквимолекулярному содержанию дibenзальцетона и малеинового ангидрида. Сополимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила или перекиси третичного бутила в растворителе (бензол). Результаты некоторых опытов представлены в таблице и на рисунке.

Сополимеризация дibenзальцетона с малеиновым ангидридом

Перекись бензоила	Перекись третичного бутила	Весовое соотношение		Конверсия, %	[1]
		Мономеры	Бензол		
1	—	1	2	30	—
2	—	1	2	46	—
3	—	1	2	59	0,063
2	—	1	5	31	0,069
—	1,3	1	2	84,5	0,064

Все опыты проводили при соотношении дибензальоацетон : малеиновый ангидрид 1 : 2 при 100° и при продолжительности реакции 24 часа.

Полученный сополимер — желтоватого цвета, растворим в бензоле, ацетоне, диоксане, хлороформе, нерастворим в спирте и эфире. Он устойчив при нагревании до температуры 300°.



Зависимость глубины сополимеризации дибензальоацетона и малеинового ангидрида от времени.

Количество перекиси бензоила 2 вес. %, температура полимеризации 100°, соотношение ингредиентов 1 : 1

Ниже приведены результаты анализов и молекулярный вес сополимера (двойные связи отсутствуют):

Элементарный анализ

найдено, % C 75,4; H 5,5
вычислено для C₂₁H₁₆O₄, % C 75,9; H 4,8

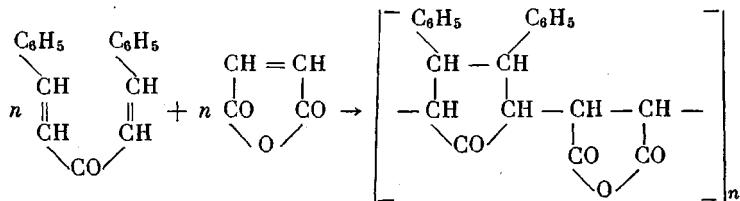
Число омыления:

найдено 337,2
вычислено для C₂₁H₁₆O₄ 337,9
Молекулярный вес 960 *

* Молекулярный вес был определен А. Д. Зайцевой, за что авторы выражают ей благодарность.

Величина молекулярного веса сополимера указывает на то, что были получены продукты небольшой степени полимеризации.

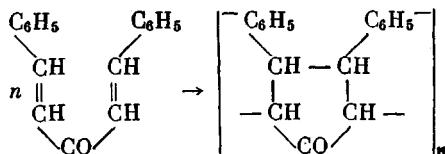
Из результатов анализа следует, что полученный нами сополимер по составу отличался от сополимеров, синтезированных Батлером из 1,4-диеновых мономеров — дивинилового эфира или дивинилдиметилсилана. Процесс сополимеризации дибензальоацетона может быть представлен следующим образом:



Представляло также интерес попытаться получить гомополимер дибензальоацетона. Имеющиеся литературные данные указывают на образование смелообразного продукта при продолжительном стоянии на солнечном свету спиртового раствора дибензальоацетона [4], а также при обработке дибензальоацетона концентрированным раствором щелочи при температуре ~180° и одновременном пропускании тока углекислоты [5]. Попытки получения полимера нагреванием этого кетона в растворителях, кипящих при высокой температуре, не дали удовлетворительных результатов [6].

Полимер дибензальоацетона был получен нами путем длительного нагревания мономера при 130° в атмосфере азота в присутствии перекиси третичного бутила. Полученный полимер — желтоватого цвета, растворим в ацетоне, бензоле, хлороформе, диоксане. Полимер не содержал двойных связей и имел молекулярный вес ~ 2500.

Процесс полимеризации может быть представлен следующим образом:



Экспериментальная часть

Исходные продукты. Дибензальцетон получали взаимодействием бензальдегида с ацетоном [7]. После перекристаллизации он плавился при 110—111°. Малеиновый ангидрид применяли свежеперекристаллизованный с т. пл. 53—54°.

Методика полимеризации. Полимеризацию осуществляли в запаянных ампулах в атмосфере азота в присутствии перекиси бензоила или перекиси третичного бутила. По окончании полимеризации полимеры очищали растворением в ацетоне и осаждением в метиловом спирте. У полученных полимеров определяли характеристическую вязкость в вискозиметре Оствальда, молекулярный вес — при помощи термисторов [8], содержание двойных связей — бромид-броматным методом, числа омыления и ИК-спектры.

Получение полимера дибензальцетона. 15 г дибензальцетона и 0,75 г перекиси третичного бутила нагревали при 130° в течение 250 час. После очистки получено 3,45 г полимера (23%), растворимого в бензоле, дioxane, хлороформе; $[\eta]$ (в ацетоне) 0,054.

Найдено, %: С 86,98; Н 6,4. C₁₇H₁₄O. Вычислено, %: С 87,17; Н 5,98.

Валентные колебания CO 1745 см⁻¹ (CO в пятичленном цикле 1749—1745 см⁻¹).

Выводы

Полимеризацией в присутствии инициаторов радикального типа получены полимер дибензальцетона и его сополимер с малеиновым ангидридом.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Успехи химии, 29, 1474, 1960.
2. G. B. Butler, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция 1, стр. 74.
3. C. S. Marvel, Industr. and Engng. Chem., 45, 1532, 1959.
4. I. Ciamician, P. Silberg, Ber., 42, 1389, 1909.
5. И. Я. Постовский, Б. П. Луговкин, Ж. общ. химии, 1, 100, 1930.
6. W. Hergzog, I. Kegild, Z. Angew. Chem., 35, 465, 1922.
7. Синтез органических препаратов, сб. 2, Изд. ин. лит., 1949, стр. 179.
8. Л. В. Дмитренко, А. Д. Зайде, Передовой научно-технический и производственный опыт, П-60, 72/12, М., 1960, стр. 22.

POLYMERIZATION OF DIBENZALACETONE

I. A. Arbuzova, I. K. Mosevich

Summary

The copolymerization of dibenzalacetone with maleic anhydride has been investigated. The copolymer contains no double bonds and is soluble in benzene, dioxane, and acetone. Its composition was found to correspond to an equimolar ratio of the components. Prolonged heating in the bulk in the presence of tret. butyl peroxide afforded linear polymers of dibenzalacetone, soluble in organic solvents.