

6. Л. Н. Фоменко, Г. А. Кузнецов, В. Д. Герасимов, Л. Б. Соколов. Пласт. массы, 1969, № 6, 32.
 7. Л. Б. Соколов, Т. В. Кудим, Докл. АН СССР, 158, 1139, 1964.
 8. Л. Б. Соколов, Высокомолек. соед., 7, 601, 1965.
 9. И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., А13, 1707, 1971.
 10. И. Б. Рабинович, Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей, «Наука», 1968.
 11. С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. Ф. Воробьев, Термохимия, Изд-во МГУ, 1964.
 12. Б. Э. Геллер, Ж. физ. химии, 35, 1103, 1961.
 13. М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, Госхимиздат, 1953.
 14. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., А13, 467, 1971.
 15. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
 16. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
-

УДК 541.64:547 (431.2+589)

ОБ АНИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БЕНЗАЛЬАЦЕТОНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

С. И. Садых-заде, Т. К. Ханмамедов, Ф. Д. Гасанов

Известна способность метилвинилкетона к сополимеризации с α -окисями в присутствии изопропилата алюминия [1]. Нами проведена анионная сополимеризация эпихлоргидрина (ЭХГ) с бензальцетоном (БАЦ), полимеризующимся по миграционному механизму с помощью основных катализаторов [2] и в отличие от метилвинилкетона, не полимеризующимся под действием радикальных инициаторов.

Экспериментальная часть

БАЦ получен по методике, описанной в [3]; ЭХГ промышленный подвергали очистке по методике [4] и сушили над гидридом кальция, т. кип. 115°, n_D^{18} 1,4390. Алкоголиаты лития получали в ампулах для полимеризации путем взаимодействия эквимольных количеств $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, синтезированного по методике [5], с соответствующими абсолютизованными спиртами (изопропиловый спирт, *l*-ментол). Толуол очищали по методике [6] и перед употреблением сушили над гидридом кальция. Полимеризацию осуществляли в вакуумированных ампулах (остаточное давление 10^{-4} – 10^{-5} тор), в которых предварительно получали алкоголят лития в токе сухого азота, затем с помощью специального устройства вливали толуольный раствор эквимольной смеси мономеров. Ампулы выдерживали в течение 72 час. в термостате при 80°. Реакционную смесь нейтрализовали разбавленной соляной кислотой и промывали водой для удаления остатков катализатора, выпаривали и выделяли гомополимер ЭХГ, нерастворимый в ацетоне. Из фильтрата после выпаривания ацетона многократным промыванием гексаном удаляли БАЦ. Из остатка выделяли сополимер, нерастворимый в метаноле.

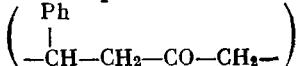
ИК-спектры сополимеров снимали в виде пленки из CCl_4 на приборе UR-20. УФ-спектры регистрировали в эфире на приборе SPECORD UV-VIS. Турбидиметрическое титрование растворов полимеров в ацетоне ($c=40 \text{ мг/дл}$) проводили на ФЭК-56 в области 400 и 540 нм (полимеры ЭХГ в ацетоне не растворялись). В качестве осадителя была использована вода. Вязкость сополимеров определяли в метилэтилкетоне ($c=1 \text{ г/дл}$) при 30° на вискозиметре Уббелоде.

Результаты и их обсуждение

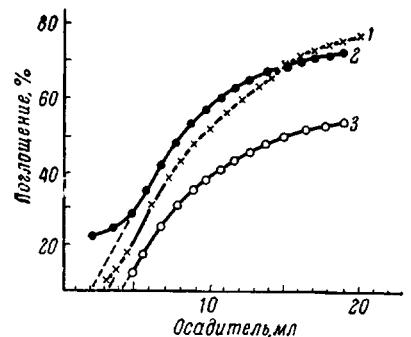
В ИК-спектрах сополимера наблюдаются полосы поглощения фенила (710, 770, 1500, 1600, 3040, 3070 и 3090 см^{-1}), изолированной $\text{C}=\text{O}$ (1715 см^{-1}) и $-\text{CO}-\text{CH}_3$ -групп (1360 см^{-1}), указывающие на содержание в сополимере мономерных звеньев БАЦ винильного типа $\left(\begin{array}{c} \text{Ph} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}- \\ | \\ \text{COCH}_3 \end{array} \right)$.

Появление в ИК-спектрах сополимера полосы поглощения при 2930 см^{-1} ,

характерной для $-\text{CH}_2$ -групп, может быть обусловлено образованием мономерных звеньев БАЦ миграционного типа



[2] и содержанием мономерных звеньев. ЭХГ в сополимере. В самом деле, наличие в ИК-спектрах сополимера полосы поглощения при 1420 см^{-1} , характерной для групп $-\text{CH}_2-\text{CO}$, указывает на образование в процессе сополимеризации, наряду с мономерными звеньями БАЦ винильного типа, также звеньев миграционного типа. Сравнением интенсивностей полос поглощения при 2930 см^{-1} ИК-спектров сополимера и гомополимера БАЦ, полученного в условиях миграционной полимеризации, установлено повышенное содержание CH_2 -групп в сополимере, что свидетельствует об участии ЭХГ в процессе сополимеризации. Четкое обнаружение полос поглощения связи $\text{C}-\text{Cl}$ звеньев ЭХГ в области NaCl спектра сополимера затруднено, очевидно, из-за малого содержания звеньев ЭХГ в сополимере, а также присутствием в этой области полос поглощения фенила.



Кривые турбидиметрического титрования ПБАЦ и его сополимеров с ЭХГ. Сополимеры получены в присутствии изо- $\text{C}_3\text{H}_5\text{OLi}$ (1) и *l*-ментоксида лития (2); ПБАЦ получен в присутствии *l*-ментоксида лития (3).

длятся серия полос поглощения в области $250-270 \text{ нм}$, характерных для $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода фенила, и полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода несопряженной $\text{C}=\text{O}$ -группы при $294,5 \text{ нм}$.

Кривые турбидиметрического титрования различных образцов сополимера в сравнении с кривыми, полученными для ПБАЦ (рисунок), не содержат участков, ответственных за выделение гомополимеров. Данные элементного анализа различных фракций сополимеров свидетельствуют о содержании ЭХГ (по хлору) и БАЦ в сополимере в количестве 7,5–8,5 и 91,5–92,5% соответственно. Обнаружение хлора в сополимере находится в согласии с мнением авторов [7] об анионной сополимеризации ЭХГ с различными винильными мономерами без затрагивания атома хлора.

Следует отметить, что процесс сополимеризации БАЦ с ЭХГ, как и в случае гомополимеризации БАЦ [8], осложняется побочными реакциями — внутри- и межмолекулярной альдольной и кротоновой конденсацией, о чем свидетельствует наличие в ИК-спектрах сополимера полос поглощения при 3400 см^{-1} и плеча при 1670 см^{-1} , характерных для гидроксильных и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -групп.

Температура плавления и приведенная вязкость сополимеров находятся в пределах $90-100^\circ$ и $0,020-0,025 \text{ дL/g}$ соответственно.

Сумгайтский филиал Института нефтехимических процессов АН АзербССР

Поступила в редакцию
26 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tsuruta, R. Fujio, Makromolek. Chem. 64, 219, 1963.
2. A. D. Алиев, T. K. Ханмамедов, B. A. Кренцель, Высокомолек. соед. B11, 329, 1969.
3. T. K. Ханмамедов, A. D. Алиев, B. A. Кренцель, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 2040.
4. T. C. Липатова, L. A. Бакало, C. C. Ищенко. Высокомолек. соед., A9, 1238, 1967.
5. T. M. Талалаева, A. M. Родионов, K. A. Кочетков, Докл. АН СССР, 154, 174, 1964.
6. C. E. Вайсбергер, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Y. Hayashi, S. Saki, Y. Yshii, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec. 70, 1808, 1967.
8. T. K. Ханмамедов, Диссертация, 1971.