

Содержание карбоксилатных групп в сополимере определяли кондуктометрическим титрованием водного раствора сополимера 0,01 н. HCl на высокочастотном кондуктометре ТВ6Л-1, а также прямым титрованием 0,1 н. NaOH после переведения сополимера в водном растворе в Н-форму с помощью катионообменной смолы КУ-2.

Обратным титрованием сополимера в Н-форму (0,1 н. HCl после обработки 0,1 н. NaOH) с индикатором — фенолфталеином определяли сумму лактонных и карбоксилатных звеньев. По разности между данными обратного и кондуктометрического титрования рассчитывали содержание лактонных звеньев. Для снятия ИК-спектров отливали пленки толщиной ~ 0,1 мм на стекле, предварительно обработанном 5%-ным бензольным раствором диметилдихлорсилана; пленки сушили над P₂O₅.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 1054677; Chem. Abstrs., 66, 58795s, 1972.
2. A. E. Stafford, Brit. Polymer J., 4, 231, 1972.
3. Ichiro Sakurada, Kenji Kawachima, Chem. High Polymers (Japan), 8, 148, 1951.
4. Tsunetaka Matsumoto, Chem. High Polymers (Japan), 7, 142, 1950, Chem. Abstrs., 45, 7816h, 1951.
5. Ichiro Sakurada, Jasuyoshi Sakaguchi, Shigenori Ishiguro, Chem. High Polymers, (Japan), 17, 115, 1960.
6. V. H. Muller, E. P. Benzing, Makromolek. Chem., 18—19, 488, 1956.
7. F. R. Mayo, G. Walling, F. M. Lewis, W. F. Hulse, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1523, 1948.
8. R. M. Fuoss, W. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
9. Е. Ф. Панарин, М. Б. Беров, С. Н. Ушаков, Высокомолек. соед., 8, 1263, 1966.

УДК 541.64: 547.538.141

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛ- β -ХЛОРВИНИЛКЕТОНА СО СТИРОЛОМ

А. К. Аскеров, А. Д. Алиев, Ф. Д. Агаев,
П. Р. Мустафаева

Среди полимеров с реакционноспособными группами большой интерес могут представлять полимеры, содержащие кетогруппы и атомы хлора, так как они могут вступать в различные реакции с образованием структурированных и привитых сополимеров. Одним из методов синтеза таких полимеров является реакция сополимеризации ненасыщенных галоидкетонов с сопряженной связью с виниловыми мономерами.

Полимеризация и сополимеризация галоидвинилкетонов до сих пор мало изучена, и в литературе имеются сообщения только по сополимеризации α -бромвинилфенилкетона со стиролом [1] и самопроизвольной поликонденсации метил- β -хлорвинилкетона [2, 3].

В данной работе рассматриваются некоторые результаты радикальной сополимеризации стирола с метил- β -хлорвинилкетоном.

Синтез метил- β -хлорвинилкетона проводили по методике [4]. Метил- β -хлорвинилкетон (выход 75%) имел следующие показатели: т. кип. 38—39 град/тор, n_D^{20} 1,4683, d_4^{20} 1,1235. Бензол очищали по методике [5], стирол — согласно методике [6].

Гомополимеризацию метил- β -хлорвинилкетона и его сополимеризацию со стиролом проводили в ампулах в бензole в присутствии перекиси бензоила (очищенной переосаждением из метанола) при 60° и 10⁻³ тор. Продукты сополимеризации высаживали метанолом и неоднократно переосаждали.

ИК-спектры пленок сополимеров были сняты на приборе UR-20. Турбидиметрическое титрование проводили на приборе ФЭК-56М.

В присутствии перекиси бензоила метил- β -хлорвинилкетон не полимеризуется.

В результате сополимеризации метил- β -хлорвинилкетона со стиролом были получены порошкообразные продукты, хорошо растворимые в аро-

матических углеводородах, CCl_4 , ацетоне и нерастворимые в спиртах и предельных углеводородах.

В ИК-спектрах (рис. 1) полученных продуктов были обнаружены полосы поглощения $1600, 1495 \text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ -связей бензольного кольца. На наличие полистирольных фрагмен-

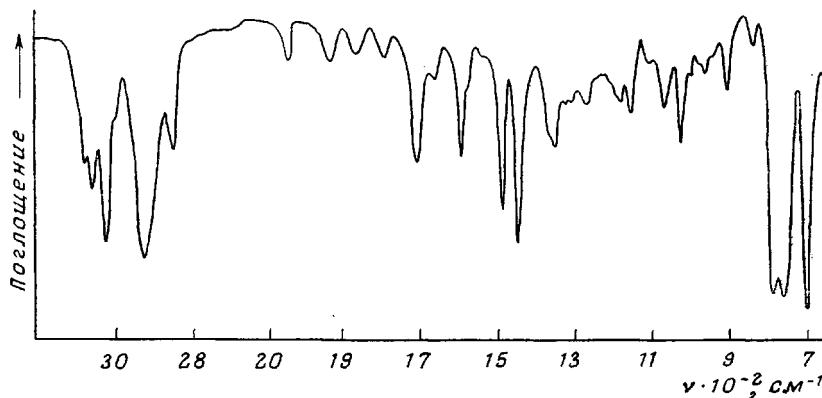


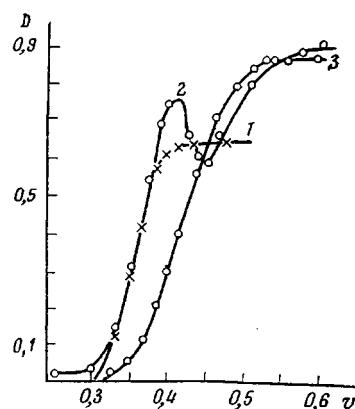
Рис. 1. ИК-спектр сополимера стирола с метил- β -хлорвинилкетоном

тов в полученных продуктах указывают также полосы поглощения $705, 760, 910, 3035, 3065, 3090 \text{ см}^{-1}$.

Сравнение ИК-спектров метил- β -хлорвинилкетона и полученных продуктов показывает, что в последних отсутствует сильная полоса поглощения (950 см^{-1}), характерная для деформационных колебаний $t\text{ранс}-\text{HC}=\text{CH}$ -связи, а полоса поглощения 1690 см^{-1} смещается в сторону больших частот (1720 см^{-1}), что характерно для насыщенной кетогруппы. Этот факт, а также наличие полосы поглощения 1365 см^{-1} , характерной для деформационных колебаний CH_3CO -групп, подтверждает, что метил- β -хлорвинилкетон вступает в реакцию со стиролом. Наличие хлора в полученных продуктах доказано элементным анализом.

Рис.2 Кривые турбидиметрического титрования (в координатах оптическая плотность D — объемная доля осадителя v):

1 — полистирол, 2 — механическая смесь сополимера и полистирола, 3 — сополимер



Сам метил- β -хлорвинилкетон в условиях сополимеризации не образует гомополимера, что подтверждается данными турбидиметрического титрования (рис. 2).

Константы сополимеризации r_1 и r_2 , определенные по методу Майо — Льюиса для мономерной пары стирол (I) — метил- β -хлорвинилкетон (II), равны 7,23 и 0,005 соответственно.

Таблица 1

Результаты сополимеризации стирола с метил- β -хлорвинилкетоном
 (Температура сополимеризации 60°, концентрация перекиси бензоила 0,3 вес.%;
 концентрация исходной мономерной смеси в бензole 10 моль/л;
 время полимеризации 48 час.)

Мольное соотношение стирол: метил- β -хлорвинилкетон	Содержание хлора в сополимере, %	Состав сополимера по данным элементного анализа, вес. %		[η] $\cdot 10^4$, дл/г	Выход, %
		стирол	метил- β -хлорвинилкетон		
1 : 0,9	3,84	88,70	11,30	0,14	17,0
1 : 0,7	3,06	91,00	9,00	0,16	29,0
1 : 0,5	2,36	93,05	6,95	0,16	38,5
1 : 0,3	2,32	93,17	6,83	0,17	36,8
1 : 0,1	1,20	96,77	3,23	0,28	31,4

Таблица 2

Результаты сополимеризации стирола с метил- β -хлорвинилкетоном
 (Мольное соотношение 1 : 1, 60° в присутствии перекиси бензоила)

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Время полимеризации, часы	Содержание хлора, по данным элементного анализа, %	Состав сополимера, вес. %		Т разм., °С	Выход, %
			стирол	метил- β -хлорвинилкетон		
0,1	28	4,48	86,83	13,17	130—135	5,1
0,3	28	6,35	81,27	18,73	132—137	12,1
0,5	28	6,56	80,65	19,35	132—137	14,3
0,7	28	8,19	75,90	24,10	135—137	16,2
0,1	14	2,80	91,76	8,24	128—135	2,8
0,1	21	3,53	89,61	10,39	128—135	4,0
0,1	48	4,95	85,43	14,57	130—135	12,5

Изучено влияние мольного соотношения исходной мономерной смеси, концентрации инициатора и времени сополимеризации на выход, состав и характеристическую вязкость сополимеров. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что с увеличением содержания метил- β -хлорвинилкетона в исходной смеси увеличивается его содержание в сополимере и уменьшается характеристическая вязкость растворов полученных сополимеров.

Как видно из табл. 2, увеличение концентрации инициатора от 0,1 до 0,7 вес. % приводит к увеличению выхода полученных сополимеров. Интересно отметить, что повышение концентрации перекиси бензоила в реакционной смеси способствует увеличению метил- β -хлорвинилкетонных звеньев в составе сополимера.

Увеличению метил- β -хлорвинилкетонных звеньев в составе сополимера способствует также продолжительность реакции сополимеризации.

Следует отметить, что полученные сополимеры по некоторым физико-химическим свойствам отличаются от полистирола, полученного в аналогичных условиях. Так, например, температура размягчения этих сополимеров на 50° выше, чем температура размягчения полистирола. Термостойкость по Вика сополимера, содержащего 18,7% метил- β -хлорвинилкетона, составляет 112° (термостойкость полистирола, полученного в аналогичных условиях, составляет 80—85°).

Сумгaitский филиал Института
нефтехимических процессов
им. Ю. Г. Мамедалиева АН АзССР

Поступила в редакцию
10 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yasuiki, K. Yasuo, Uchino Norito, Bull. Fac. Text. Fibers Kyoto Univ. Industr. Arts and Text. Fibers, 5, 82, 1966.
2. A. Н. Несмеянов, А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 135, 609, 1960.
3. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 2, 526, 1960.
4. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1950, 350.
5. Ю. К. Юрьев, Практические работы по органической химии, Изд-во МГУ, 1957, вып. 2, стр. 45.
6. А. П. Григорьев, Практикум по технологии полимеризации пластмасс, «Высшая школа», 1964, стр. 24

УДК 541.64 : 539.2

О γ -РЕЛАКСАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

X. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев

В кристаллических полимерах — ПЭ, ПП, полифтортрихлорэтилене и др. различными методами обнаруживается несколько релаксационных процессов, обусловленных подвижностью молекулярных цепей внутри кристаллитов (α_1 -процесс), сегментов в аморфных областях (α -процесс), концов цепей в дефектных областях кристаллитов (γ -процесс), вращением CH_3 -групп и другими механизмами [1].

Известно, что некоторые эластомеры — ПИБ, НК, СКД, СКИ и другие каучуки, имеющие стереорегулярные макромолекулы и твердые аморфные полимеры — поликарбонат (ПК), ПММА, ПС и др., при определенных условиях могут закристаллизовываться. Степень кристалличности, например, СКД, содержащего 97,4% звеньев 1,4-*cis*, может достигать 45% [2]. В этих полимерах четко фиксируются все переходы, проявляющиеся в аморфном состоянии, а также плавление кристаллитов. Однако до сих пор в закристаллизованных каучуках и стеклообразных полимерах не было обнаружено γ -релаксационного процесса, связанного с дефектностью кристаллических областей. Учитывая, что все полимерные кристаллы являются очень дефектными и что вблизи дефектов облегчена молекулярная подвижность, следует ожидать проявления γ -процесса во всех кристаллических полимерах, в том числе в закристаллизованных эластомерах. Экспериментальное изучение этого вопроса и составляет цель данной работы.

Объектами исследования были выбраны заведомо кристаллические полимеры — ПЭ и ПП, способные к кристаллизации эластомеры — ПИБ, СКД и НК; из стеклообразных полимеров был выбран ПК. Кристаллизацию эластомеров проводили в криостатах при различных температурах, а также под действием деформации растяжения, как описано в [3]. ПК марки «диллон» был пересажен из раствора в хлороформе ацетоном и спрессован при 270°; кристаллизацию осуществляли при 190° в течение 8 суток в ампулах, откаченных до давления 10^{-5} тор. Исследования проводили в основном методом радиотермолюминесценции (РТЛ) [4]. Все образцы откачивали до 10^{-5} тор и облучали γ -лучами на источнике Co^{60} дозой 1 Mrad при 77° К, после чего размораживали до комнатной температуры со скоростью 10—12 град/мин. Кристалличность образцов оценивали методами рентгенографии и ИК-спектроскопии.

На кривой РТЛ полимеров обычно наблюдается несколько максимумов, которые соответствуют определенным релаксационным и структурным переходам. В частности, у ПЭ четко проявляются максимумы в областях —40 — —60° и —90 — —125°, ответственные за α - и γ -процес-