

**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ МОНОАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ
НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ ПО МЕХАНИЗМУ ЦИКЛИЧЕСКОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, О. В. Соколова

Несколько лет назад Батлером [1] было показано, что диаллиловые четвертичные аммониевые основания полимеризуются под влиянием перекисных инициаторов с образованием линейных полимеров, содержащих шестичленные циклы.

Изучая полимеризацию диаллиловых эфиров двухосновных кислот, Холт и Симпсон [2] установили, что образующиеся полимеры содержали циклические и линейные звенья.

В связи с развитием современной техники, требующей новых термостойких материалов, в последние годы возрос интерес к полимерам, содержащим циклические группировки в основной цепи [3]. Наряду с различными способами получения полимеров с циклами в цепи за последние годы появилось значительное количество работ по синтезу циклических полимеров из несопряженных диолефиновых мономеров и, в частности, различных аллильных производных: замещенных диаллилсиланов [4—6], диаллильных производных герmania [7], а также несимметричных диено- вых мономеров: винилкротоната [8], смешанных эфиров ненасыщенных и насыщенных спиртов и малеиновой и фумаровой кислот [9].

Распространение реакции циклической полимеризации на несимметричные диеноевые соединения значительно увеличило количество мономеров, которые могут служить исходными продуктами для синтеза новых циклических полимеров.

Следует, однако, указать, что до настоящего времени полимеры из несимметричных диеноевых мономеров, полученные по механизму циклической полимеризации и в особенности содержащие аллильные группировки, судя по имеющимся величинам вязкостей, как правило, были низкого молекулярного веса.

Нами была изучена полимеризация несимметричных диеноевых мономеров моноаллиловых эфиров ненасыщенных двухосновных кислот (малеиновой и цитраконовой) и получены растворимые линейные полимеры.

Детальное изучение полученных полимеров указывает на то, что полимеризация проходила по внутри- и межмолекулярному механизму с образованием полимеров, содержащих циклические звенья.

Синтез моноаллиловых эфиров осуществлялся нами взаимодействием дикарбоновых кислот с избытком аллилового спирта при комнатной температуре.

Избыточный аллиловый спирт отгоняли в вакууме. Полученные эфиры без дальнейшей очистки применяли для полимеризации.

Характеристика эфиров представлена в табл. 1, в которой содержание карбоксильных групп и двойных связей выражено в процентах по отношению к исходным количествам.

Таблица 1
Свойства эфиров

Наименование эфира	d_4^{20}	n_D^{20}	$M R_D$		Содержание	
			найдено	вычислено	COOH-группы, %	O=C- связь, %
Моноаллилмалеинат	1,1515	1,4705	37,81	37,02	50,05	100,0
Моноаллилцитратонат	1,1201	1,4693	42,29	41,6	50,2	100,01

Полимеризацию осуществляли в массе в запаянных ампулах в присутствии перекиси бензоила. Полимеры очищали двух-трехкратным растворением в смеси этилацетата и метилового спирта и осаждением в серный эфир. Они представляли собой белые порошкообразные вещества, хорошо растворимые в смеси этилацетата с метиловым спиртом, диоксане, ацетоне, диметилформамиде, но нерастворимые в бензole.

В табл. 2 приведены условия и результаты некоторых опытов по поли-

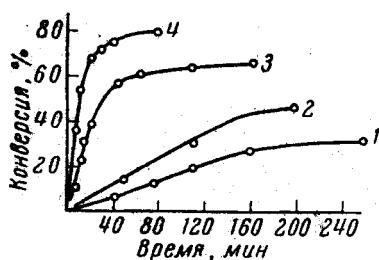


Рис. 1. Полимеризация моноаллилмалеината при различных температурах.
Количество перекиси бензоила 0,82 мол.%; 1 - 50°; 2 - 60°; 3 - 70°; 4 - 80°

Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации от времени:

1 - 50°; 2 - 60°; 3 - 70°; 4 - 80°

меризации моноаллилового эфира малеиновой кислоты, а также величины характеристических вязкостей полученных полимеров.

Из табл. 2 видно, что при увеличении концентрации перекиси бензоила степень превращения увеличивалась, а вязкость полимеров несколько уменьшилась.

Таблица 2
Полимеризация моноаллилмалеината

Концентрация перекиси бензоила, вес. %	Температура полимеризации, °C	Превращение, %	[η]
0,5	60	4,86	0,187
1	60	20,8	0,159
2	60	40,0	0,148

На рис. 1 приведены кривые зависимости глубины превращения от времени, полученные при полимеризации моноаллилового эфира малеи-

новой кислоты в массе в присутствии перекиси бензоила; на рис. 2 — зависимость логарифма концентрации от времени.

Характер кинетических кривых (рис. 1) показывает, что реакция полимеризации протекала стационарно до значительной глубины превращения. Повышение температуры полимеризации приводило к увеличению степени превращения при одновременном образовании нерастворимого трехмерного продукта. Так, при 60° и общей конверсии 48% количество нерастворимого полимера составляло 19%, при 80° и конверсии 80% — 86%. В дальнейшем для получения растворимого линейного полимера мы проводили полимеризацию при 60° до конверсии около 40%.

Таблица 3
Полимеризация monoаллилцитраконата

Инициатор	Концен-трация инициатора, мол. %	Продолжительность, часы	Превра-щение, %
Перекись бензоила	0,82	60	48,5
Перекись третичного бутила	0,82	136	40,8

Нами были получены также линейные полимеры monoаллилцитраконата. Полимеризацию проводили в массе в запаянных ампулах в присутствии радикальных инициаторов при 60—100° в случае перекиси бензоила и 100—130° в случае перекиси третичного бутила. Результаты некоторых опытов приведены в табл. 3.

Таблица 4
Свойства полимеров monoаллилмалеината и цитраконата

Наименование полимеров	[η]	Молекулярный вес ¹	Элементарный анализ, %				Число омыления	Остаточная ненасыщенность, %	Процент циклизации			
			найдено		вычислено							
			C	H	C	H						
Полимер monoаллилового эфира мадеиновой кислоты	0,148	15000	54,01	5,72	53,83	5,12	701	718	22,3	14,7		
Полимер monoаллилового эфира цитраконовой кислоты	0,24	47800	56,52	6,87	56,47	5,88	640	660	22,3	13,7		

¹ Определение молекулярных весов проведено С. Я. Френкелем методом неустановившегося седиментационного равновесия.

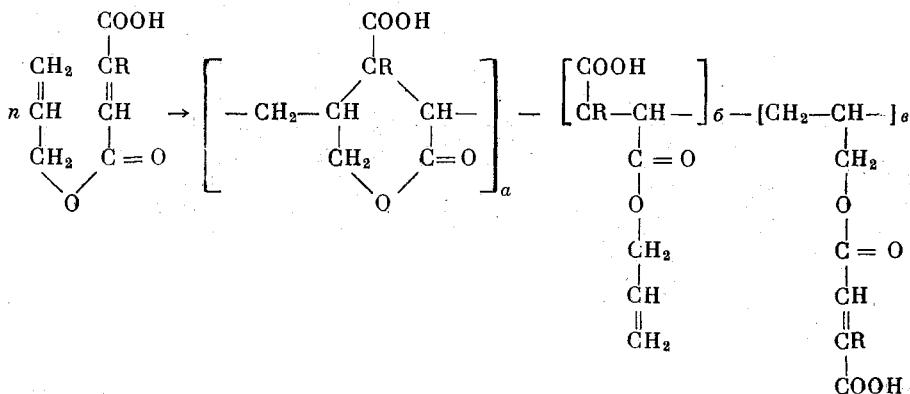
В отличие от полимеров monoаллилмадеината в данном случае повышение температуры полимеризации до 100—130° не приводило к получению нерастворимых полимеров. Полимеры monoаллилцитраконата хорошо растворимы в смеси этилацетата и метилового спирта, диоксане, диметилформамиде. В табл. 4 представлены результаты анализов полимеров и определений молекулярных весов.

Процент циклизации, приведенный в табл. 4, вычислен на основании определений остаточной ненасыщенности в кислотной и спиртовой группах.

пах. За процент циклизации принят разница между указанной общей ненасыщенностью и содержанием двойных связей, равным 100% (для случая линейной, не циклической полимеризации). Согласно анализам, полимеры обоихmonoаллиловых эфиров циклизуются приблизительно одинаково (на 63—64%).

Из табл. 4 следует, что оба эфира имеют в равной степени тенденцию предпочтительно полимеризоваться по ацильным группам.

Возможное строение линейных полимеров monoаллиловых эфиров малеиновой и цитраконовой кислот представлено следующей схемой:



где $\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$.

Экспериментальная часть

Моноаллиловый эфир малеиновой кислоты. Смесь из 49 г (0,5 моля) малеинового ангидрида и 145 г (2,5 моля) аллилового спирта оставляли стоять при комнатной температуре в течение 48 час. После этого избыток аллилового спирта отгоняли в вакууме при температуре бани не выше 30—40°. После отгонки аллилового спирта было получено 77,9 г моноаллилмалеината, что составляло 99,6% от теоретического. Полнота прохождения реакции эфиризации подтверждалась анализом эфира на содержание карбоксильных групп, которое было равно 50,05% от исходного.

Моноаллиловый эфир цитраконовой кислоты. 56,0 г (0,5 моля) цитраконового ангидрида и 145 г (2,5 моля) аллилового спирта оставляли стоять при комнатной температуре в течение 48 час. По окончании реакции и после отгонки избытка аллилового спирта в вакууме было получено 83,5 г (97,8% от теоретического) моноаллилового эфира цитраконовой кислоты. Содержание карбоксильных групп — 50,2% по отношению к исходному.

Полимеризация моноаллиловых эфиров проводили в запаянных ампулах объемом 5—10 мл. Перед запайванием воздух из ампул был удален продуванием охлажденной ампулы, содержащей навеску мономера, азотом. По окончании полимеризации проводили осаждение полимера диэтиловым эфиром. Полученный полимер очищали двух-трехкратным осаждением полимера, растворенного в смеси этилацетата и метилового спирта, в эфир.

Изучение кинетики полимеризации проводили в дилатометре, состоящем из стеклянной тонкостенной пробы с внутренним диаметром 4 мм. Для наблюдения за контракциями применяли отсчетный микроскоп МИР-ИМ. По окончании полимеризации определяли глубину превращения растворением линейного полимера в смеси этилацетата и метилового спирта и осаждением в эфир. Превращение в нерастворимый полимер определяли экстракцией измельченной навески полимера метиловым спиртом.

Характеристическую вязкость линейных полимеров определяли в вискозиметре Оствальда в растворителе диоксана, а молекулярный вес — на ультрацентрифуге методом неустановившегося седиментационного равновесия. Число омыления определяли растворением навески полимера в пиридине и нагреванием с избытком 0,5 г раствора едкого кали. Суммарную остаточную ненасыщенность устанавливали по видоизмененному методу Лукаса и Прессмана [10] при растворении полимера в смеси уксусной кислоты и диоксана в отношении 1 : 1.

В заключение выражаем благодарность С. Я. Френкелю за проявленный интерес к работе и определение молекулярных весов полимеров.

Выводы

При полимеризации в массе в присутствии перекисных инициаторов получены линейные полимеры моноаллиловых эфиров малеиновой и цитраконовой кислот, содержащие 35—37 % остаточной ненасыщенности и 63—65 % циклических звеньев.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
6 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. B. Butler, R. J. Angelo, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 3128, 1957.
2. T. Holt, W. Simpson, *Proc. Roy. Soc., London*, **238**, 1213, 154, 1956.
3. М. М. Котон, Химия и технол. полимеров, № 7—8, 55, 1960.
4. Е. Я. Богомольный, Высокомолек. соед., **1**, 1469, 1959.
5. G. B. Butler, R. W. Starkman, *J. Organ. Chem.*, **25**, 1643, 1960.
6. C. S. Marvel, R. G. Wolford, *J. Organ. Chem.*, **25**, 1641, 1960.
7. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, Высокомолек. соед., **1**, 1493, 1959.
8. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова, Высокомолек. соед., **1**, 1707, 1959.
9. M. D. Barnett, A. Grawshaw, G. B. Butler, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5946, 1959.
10. H. J. Lucas, D. Pressman, *Industr. and Engng Chem., Anal. Ed.*, **10**, 140, 1938.

SYNTHESIS OF LINEAR POLYMERS FROM UNSATURATED ACID MONOALLYLIC ESTERS ACCORDING TO THE CYCLIC POLYMERIZATION MECHANISM

J. A. Arbuzova S. A. Plotkina O. V. Sokolova

S u m m a r y

The polymerization of the monoallylic esters of unsaturated acids has been investigated. On bulk polymerization at 50—60° in the presence of benzoyl peroxide linear polymers of monoallyl maleates and citraconates of molecular weight 15 000—48 000 were obtained. The polymers are soluble in organic solvents. On the basis of residual unsaturation determinations it was concluded that the polymers contain 63—65% cyclic units.