

УДК 678.01:54+678.744

## О СТРУКТУРЕ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ АЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

*И. А. Арбузова, Е. Ф. Федорова, С. А. Плоткина,  
Р. М. Минкова*

В наших предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены результаты изучения линейных полимеров моноаллильного и диаллилового эфиров малеиновой кислоты, которые получались полимеризацией соответствующих мономеров в блоке или в растворителе в присутствии перекиси бензоила. Химическими анализами и изучением свойств полимеров было показано, что, в отличие от принятой прежде [3] схемы первой стадии полимеризации по одной двойной связи, линейные полимеры моноаллилового эфира малеиновой кислоты содержали, наряду с кислотными и ненасыщенными группами, также циклические лактонные звенья, которые образовались путем меж- и внутримолекулярного взаимодействия кислотных и спиртовых непредельных связей эфира [1].

Нами было показано, что при полимеризации диаллилового эфира малеиновой кислоты имела место практически полная циклизация с образованием замещенных лактонных звеньев с непредельными группировками [2].

Наличие лактонных звеньев было доказано изучением продуктов омыления полимеров. Более детально строение полимеров исследовано не было.

Из работ по изучению реакций циклизации мономерных соединений известно, что реализация циклизации зависит от ряда факторов, среди которых одним из основных является напряженность образующегося цикла. Поэтому пяти- и шестичленные циклы образуются наиболее легко [4].

При изучении полимеризации дивинилацеталей и определении структуры циклических полимеров методом гидролиза и последующего окисления образующегося поливинилового спирта йодной кислотой одним из нас совместно с Султановым было показано, что полимеры содержали одновременно пяти- и шестичленные циклические звенья [5]. В соответствии с этим можно было ожидать при полимеризации моноаллилмалеината (МАМ), ненасыщенного в положении 1,6, также образования пяти- и шестичленных лактонных звеньев.

Что касается диаллилмалеината (ДАМ), ненасыщенного в положении 1,6 относительно спиртовой и кислотной групп и в положении 1,11 относительно двух непредельных связей спиртовых групп, то и в этом случае следовало ожидать образования при полимеризации пяти- и шестичленных циклических звеньев. Циклизация при взаимодействии двух аллильных групп с образованием одиннадцати- или десятичленного кольца менее вероятна вследствие наличия конформационных причин, например, внутреннего пространственного заполнения, препятствующего замыканию циклов.

Ввиду изложенного выше представляло интерес дальнейшее, более детальное изучение условий полимеризации и структуры образующихся полимеров этих эфиров.

Полимеризацию аллилмалеинатов проводили в блоке в запаянных ампулах при нагревании в присутствии перекиси бензоила. По окончании полимеризации полимер осаждали внесением раствора в спирт и далее очищали переосаждением из ацетонового раствора спиртом. Структуру по-

#### Полимеризация диаллилмалеината

Инициатор	Температура полимеризации, °C	Выход полимера, %	Содержание C=C-связей, %	
			в спирто-группах	общая непредельность
Циклогексилперкарбонат	20	8	—	32,5
Перекись бензоила	80	18	31,5	33,4
Перекись третичного бутила	130	12—14	—	34,8
Дигидротетичная перекись* винилэтилсилина	150—155	14,5	32,8	34,8

\* Дигидротетичная перекись винилэтилсилина была нам любезно предоставлена Т. И. Юрженко, за что выражаем ему благодарность.

лученных полимеров изучали при помощи ИК-спектров поглощения, которые снимали на ИК-спектрофотометре «Ниппон-Бунко», модель DS-301, в области от 4000 до 660  $\text{cm}^{-1}$  с призмой из NaCl.

Характеристичной полосой поглощения для МАМ и ДАМ является 1725  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=O, и полоса поглощения у 1640  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями двойной связи C=C, причем последняя имеет повышенную интенсивность, так как часть двойных связей находится в сопряжении с C=O.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения мономера (а) и полимера (б) МАМ.

При рассмотрении спектров видно, что интенсивность полосы поглощения двойной связи O=C в полимере уменьшается, что было подтверждено ранее данными химического анализа. Наличие основной полосы поглощения у 1725  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями C=O-группы, служит указанием на образование  $\delta$ -лактонов, что также согласуется с данными химического анализа. Появление в спектре полимера небольшого выступа у 1778  $\text{cm}^{-1}$  указывает на появление пятичленных циклических структур.

На рис. 2 приведены ИК-спектры в области валентных колебаний C=O и C=C мономера и полимера ДАМ, полученного в условиях, аналогичных примененным для полимеризации МАМ.

На образование  $\gamma$ -лактонных циклов указывает появление в ИК-спектре полимера отчетливой полосы поглощения в области 1778  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями двойной связи C=O пятичленного лактонного кольца. Полосу поглощения 1725  $\text{cm}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям C=O шестичленного кольца.

На рис. 3 и 4 приведены спектры поглощения модельных соединений, структура которых соответствует пяти- и шестичленным кольцам:  $\gamma$ -бутиrolактона, у которого полоса поглощения карбонильной группы составляет 1778  $\text{cm}^{-1}$ , и  $\delta$ -валеролактона с полосой поглощения 1725  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для C=O шестичленного кольца.

При сравнении спектров модельных соединений и полимеров видно, что соответствующие частоты идентичны.

Химическим анализом ранее нами было показано, что при полимеризации ДАМ происходит циклизация, близкая к полной, в результате взаимо-

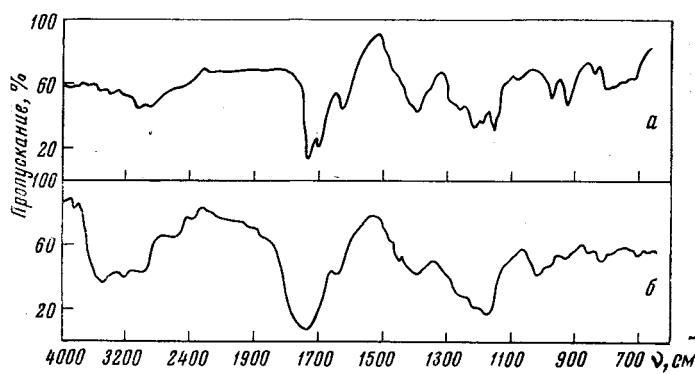


Рис. 1. ИК-спектр: *a* — мономерного МАМ, *б* — полимера МАМ

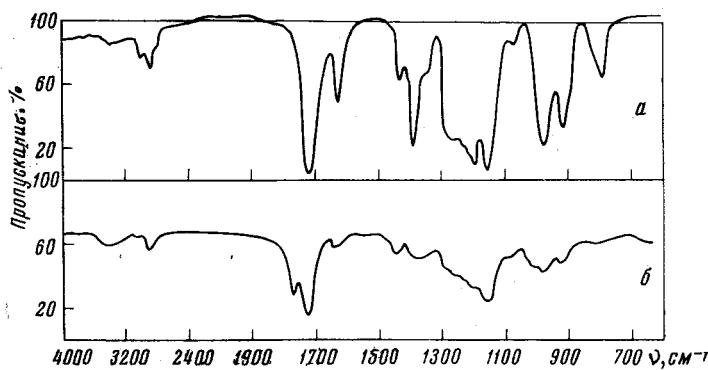


Рис. 2. ИК-спектр: *a* — мономерного ДАМ, *б* — полимера ДАМ

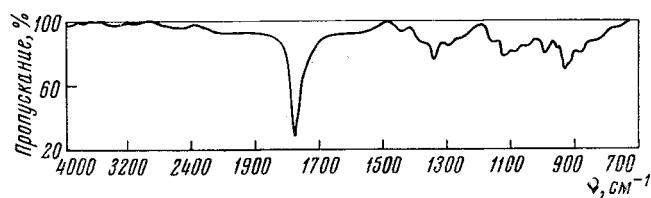


Рис. 3. ИК-спектр  $\gamma$ -бутиrolактона

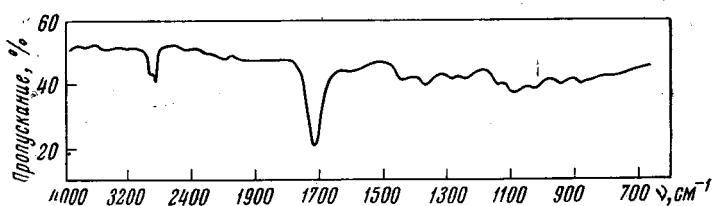


Рис. 4. ИК-спектр  $\alpha$ -валеролактона

действия спиртовой и кислотной двойных связей. Таким образом, в данном случае при наличии глубокой циклизации имеет место образование пяти- и шестичленных колец.

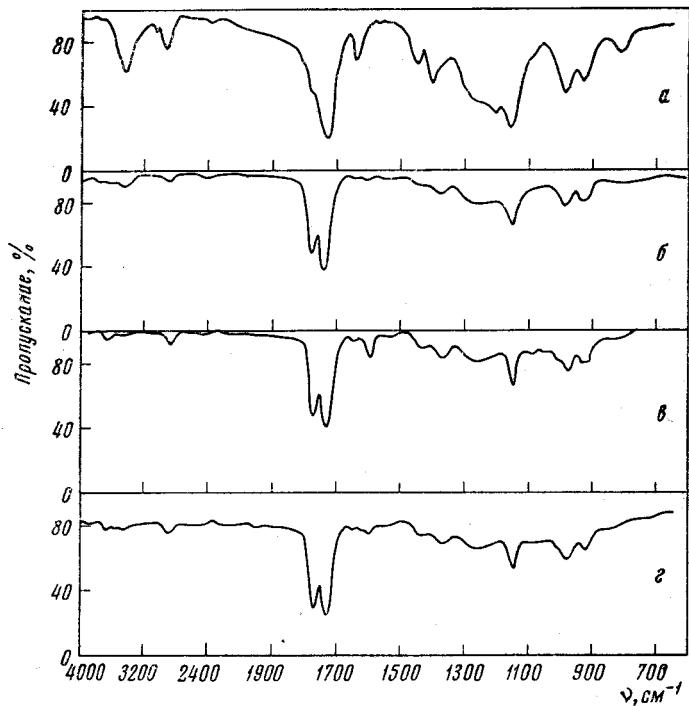


Рис. 5. ИК-спектр полимера ДАМ, полученного полимеризацией: *a* — при 20°, *b* — при 80°, *c* — при 130°, *d* — при 155°

Полагая, что на структуру полимеров могут оказывать влияние условия полимеризации, нами была поставлена серия опытов по полимеризации ДАМ в массе при различных температурах с применением инициаторов радикального типа, эффективных в пределах от 20 до 150°: циклогексилперкарбоната, перекиси бензоила, перекиси третичного бутила, дитретичной перекиси винилэтилсилина.

В таблице приведены некоторые данные, относящиеся к полимеризации ДАМ в присутствии этих инициаторов.

Данные таблицы показывают, что у всех полимеров непредельность составляет 32,5—34 %, что близко соответствует наличию одной двойной связи на каждое звено полимера. Анализы также показывают, что полимеризация осуществляется при взаимодействии двойных связей кислотной и аллильной групп. На рис. 5 представлены ИК-спектры полимеров, полученных в присутствии указанных выше инициаторов.

Рис. 6. Зависимость отношения оптических плотностей от температуры

Полоса поглощения в области  $1778 \text{ см}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями двойной связи  $\text{C}=\text{O}$  пятичленного кольца, а полосу поглощения в области  $1725 \text{ см}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  шестичленного кольца.

Из спектров видно, что соотношения интенсивностей полос поглощения  $C=O$  пятичленных и  $C=O$  шестичленных колец меняются при изменении условий полимеризации (температуры и инициатора): с повышением температуры полимеризации интенсивность полосы поглощения  $1778 \text{ см}^{-1}$  увеличивается, а  $1725 \text{ см}^{-1}$  уменьшается.

Из полученных спектров были рассчитаны оптические плотности для полос поглощения  $1778 \text{ см}^{-1}$  ( $D_5$ ) и  $1725 \text{ см}^{-1}$  ( $D_6$ ) для разных температур.

На рис. 6 представлена зависимость отношений оптических плотностей  $D_6/D_5$  от температуры. На основании данных рис. 5 и 6 можно сделать заключение, что при полимеризации аллиловых эфиров малеиновой кислоты образуются одновременно пяти- и шестичленные звенья, причем с повышением температуры полимеризации содержание пятичленных колец в полимере увеличивается. Данные химического анализа полимеров показывают, что степень циклизации при этом остается близкой (или практически неизменной).

### Экспериментальная часть

Синтез МАМ осуществляли по методике, описанной ранее [1]. Полученный МАМ имел следующие константы:  $d_4^{20} 1,1515$ ,  $n_D^{20} 1,4705$ .

Найдено:  $MR_D 37,8$ .  $C_7H_8O_4$ . Вычислено:  $MR_D 37,02$ .

ДАМ получали взаимодействием аллилового спирта с малеиновым ангидридом [2]. Для полимеризации применяли ДАМ со следующими константами: т. кип.  $121^\circ/9 \text{ мм}$ ;  $d_4^{20} 1,0750$ ;  $n_D^{20} 1,4688$ .

Найдено:  $MR_D 50,75$ .  $C_{10}H_{12}O_4$ . Вычислено:  $MR_D 50,75$ .

Полимеризация МАМ. 10 г МАМ и 0,02 г перекиси бензоила нагревали в запаянной ампуле при  $80^\circ$  в течение 2–3 час. до образования вязкого раствора. Полимер осаждали из раствора серным эфиrom и затем очищали 2–3-кратным осаждением эфиrom из раствора полимера в смеси этилацетата и метилового спирта. Выход 1,63 г (16,3% от теоретич.).

Полимеризация ДАМ. 10 г ДАМ подвергали полимеризации в массе в запаянных ампулах в присутствии 1–2% инициаторов: циклогексилперкарбоната, перекиси бензоила, перекиси третичного бутила, дитретичной перекиси винил-этилсилина при 20, 80, 130 и  $150-155^\circ$  соответственно до получения раствора заметной вязкости. Полимер выделяли осаждением метиловым спиртом и очищали 3-кратным переосаждением из ацетонового раствора метиловым спиртом. Высушенный до постоянного веса полимер анализировали на содержание спиртовой и кислотной непредельности бромированием по методу Лукаса и Прессмана [6]. Результаты некоторых опытов и анализы полимеров приведены в таблице.

### Выводы

Изучена полимеризация и структура линейных полимеров аллиловых эфиров малеиновой кислоты, полученных в присутствии различных перекисных инициаторов, эффективных при температурах от 20 до  $150^\circ$ .

Установлено, что образующиеся циклические полимеры содержат одновременно пяти- и шестичленные звенья, причем с повышением температуры полимеризации содержание пятичленных колец возрастает. Вместе с тем температура полимеризации и природа перекиси не оказывают существенного влияния на степень циклизации.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 XII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузов, С. А. Плоткина, О. В. Соколова, Высокомолек. соед., 4, 844, 1962.
2. И. А. Арбузов, С. А. Плоткина, Высокомолек. соед., 6, 662, 1964.
3. А. Я. Дринберг, В. М. Фундлер, К. Г. Зингер, Сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1951, стр. 83.

4. Ж. Матье, А. Алле, Принципы органического синтеза, Изд. иностр. лит., 1962, стр. 462.
  5. К. Султанов, Диссертация, 1963, стр. 104; К. Султанов, И. А. Арбузова, Тезисы докл. 10-й научн. конф. ИВС АН СССР, Л., 1963, стр. 85.
  6. H. I. Lukas, D. Pressman, Industr. and Engng. Chem., Anal. Ed., 10, 140, 1938.
- 

## ABOUT STRUCTURE OF LINEAR POLYMERS OF ALKYL ESTERS<sup>1</sup> OF MALEIC ACID

*I. A. Arbuzova, E. F. Fedorova, S. A. Plotkina, R. M. Minkova*

### Summary

Polymerization and structure of linear polymers of alkyl esters of maleic acid have been studied. Polymerization is carried in mass in presence of peroxides. The polymers structure is studied by means of IR-spectroscopy. The data of chemical analysis together with the presence of  $1725\text{ cm}^{-1}$  bond point on the formation of  $\delta$ -lactone units and the band  $1778\text{ cm}^{-1}$  ascertains the presence of  $\gamma$ -lactones. At changing polymerization temperature from 20 to  $150^\circ\text{C}$  according to the measurements of optical densities of  $1778$  and  $1725\text{ cm}^{-1}$  bands the content of five members rings in the polymer increases.