

Изопропенилбензиловый эфир (VII) синтезировали по известной методике [8], выдерживали над металлическим натрием при комнатной температуре и перегоняли над  $\text{NaBH}_4$  (около 1 вес.%). Содержание примесей не более 2%. Структура мономеров подтверждена ИК-спектрами. Непосредственно перед полимеризацией мономеры I и VII перегоняли над натрием, а мономер V — над  $\text{NaBH}_4$ .

Растворители очищали обычными методами [12], перед полимеризацией перегоняли над натрием в атмосфере сухого аргона.

Полимеризацию проводили в атмосфере сухого аргона с применением шприцевой техники. Порядок загрузки реагентов в ампулу: мономер, растворитель и после охлаждения до  $-78^\circ$  раствор катализатора. Полимеры выделяли осаждением в метанол и чистили переосаждением из хлороформа в метанол.

Температура плавления ППБЭ —  $68^\circ$ ; изо-ППБЭ —  $88-91^\circ$ ; ПХВБЭ —  $79-84^\circ$ . В ЯМР-спектрах полимеров имеются сигналы: в ППБЭ —  $9,0-9,1\tau(\text{CH}_3)$ ,  $8,3\tau$  и  $6,6\tau$  ( $-\text{CH}-$ ),  $5,56\tau$  ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$ ) и  $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ ; в ПХВБЭ —  $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$  и  $4,8-6,3\tau$  ( $-\text{O}-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}-$ ); в изо-ППБЭ —  $8,68\tau(\text{CH}_3)$ ,  $8,15\tau(-\text{CH}_2-)$ ,  $5,65\tau(-\text{O}-\text{CH}_2-)$  и  $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ .

## Выводы

Синтезированы и охарактеризованы новые мономеры: пропенилбензиловый и  $\beta$ -хлорвинилбензиловый эфиры. Показано, что эти мономеры и изопропенилбензиловый эфир, несмотря на стерически объемный О-бензильный заместитель, могут быть заполимеризованы по катионному механизму.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Higashimura, S. Kosudo, R. Ohsumi, A. Mizote, S. Okamura, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2511, 1968.
2. G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan, Makromolek. Chem., 55, 139, 1962.
3. H. Yuki, K. Hatad, K. Ota, Y. Kinoshita, S. Murahashi, K. Ono, Y. Ito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1515, 1969.
4. S. Okamura, I. Kodama, I. Higashimura, Makromolek. Chem., 53, 180, 1962.
5. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Suni, Polymer Letters, 3, 245, 1965.
6. G. Natta, M. Farina, G. Bressan, Югославский пат. 24071, 1963.
7. F. Klages, E. Mühlbauer, Chem. Ber., 95, 1818, 1959.
8. W. Autenrieth, Chem. Ber., 29, 1639, 1896.
9. K. Matsuzaki, M. Hamada, K. Arita, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1233, 1967.
10. М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 471.
11. J. N. Soker, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5542, 1955.
12. А. Вайсбергер, Э. Прокшаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

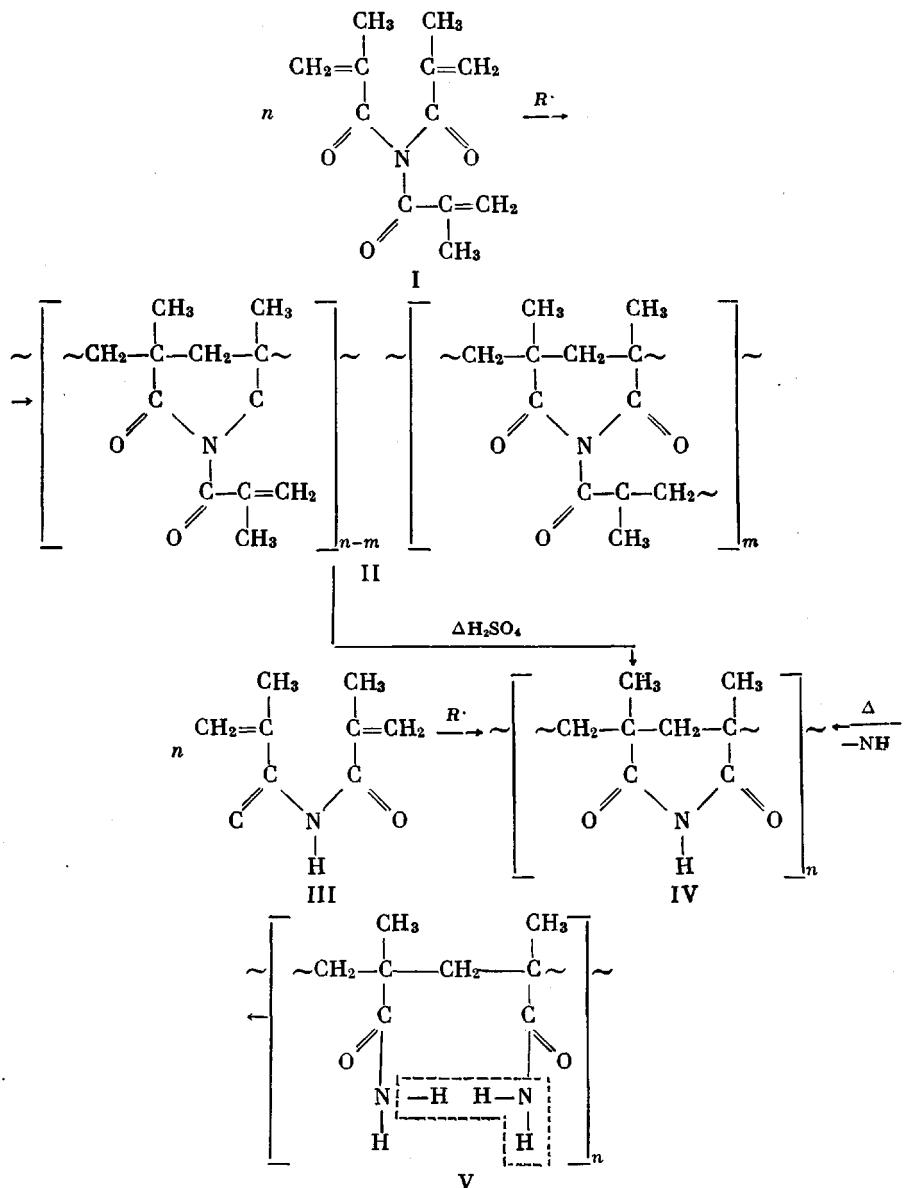
УДК 541.64:547.398.1

## ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТАКРИЛАМИДА

Г. Д. Рудковская, Д. Л. Чиженко, И. Н. Осипова

Обычно N-замещенные диметакриламиды (DMA), полимеризуясь в присутствии перекисных инициаторов, образуют полимеры с пятичленными циклами в цепи. Лишь незамещенный DMA образует преимущественно шестичленные циклы. Эти циклы характеризуются различным положением полос поглощения карбонильных групп. Для поли-DMA, содержащих пятичленные циклы, характерны ИК-спектры, имеющие максимумы поглощения при  $1700$  и  $1775 \text{ см}^{-1}$ , а в случае наличия шестичленных циклов — при  $1685$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$  [1, 2]. Позднее эти выводы были подтверждены в [3] при изучении количественного соотношения пяти- и шестичленных циклов в поли-DMA методом ЯМР.

Нами показано, что при полимеризации синтезированного ранее [4, 5] триметакриламида (ТМА) (I) образуется частично спицкий полимер (II), содержащий в цепи преимущественно шестичленные циклы. Такой вывод подтверждается как рассмотрением ИК-спектра полимера II, так и тем фактом, что при частичном гидролизе II образуется полимер структуры IV, аналогичный поли-ДМА, полученному при полимеризации мономерного незамещенного ДМА (III). Этот же полимер IV получен при термическом дезаминировании полиметакриламида (V), когда могут образовываться лишь шестичленные циклы, подобные глутаримидным [6].



Аналогия полимера IV, полученного при гидролизе полимера II с продуктом дезаминирования полиметакриламида, а также с поли-ДМА, установленная путем сравнения элементарных анализов и ИК-спектров, указывает на то, что триметакриламид полимеризуется по механизму «голова к хвосту» с образованием преимущественно шестичленных глутаримидных колец в цепи полимера. Причины, приводящие, в одних случаях,

к образованию пяти-, а в других — шестичленных циклов при полимеризации диметакриламидов, обсуждались различными авторами [3, 7, 8] как с точки зрения конформации мономеров, так и влияния растворителя на процесс полимеризации.

### Экспериментальная часть

Триметакриламид получали по методике [4, 5], очищали трехкратной перокристаллизацией из водного ацетона, т. пл. 106—106,5°. Чистота продукта по гидрированию 99,5% (над Pd на CaCO<sub>3</sub>).

Полимеризация триметакриламида в массе. Навеску триметакриламида (~1 г) и 0,3 вес.% перекиси трет.бутила помещали в ампулу, которую затем запаивали в атмосфере сухого аргона, нагревали до 110—115° и выдерживали при этой температуре 8 час., а затем при 120—125° еще 8 час. Образовавшийся стеклообразный полимер II извлекали из ампулы, измельчали и промывали ацетоном, спиртом и эфиром, после чего сушили в вакууме до постоянного веса; конверсия 99%. Найдено, %: N 6,71; 6,89. [C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N]<sub>n</sub>. Вычислено, %: N 6,34. Полимер нерастворим в органических растворителях, набухает в диметилформамиде. ИК-спектр содержит полосы поглощения при 1300, 1625, 1675, 1710 и 1740 см<sup>-1</sup>. После переосаждения из горячей серной кислоты в воду и высушивания в вакууме до постоянного веса в полимере найдено, %: N 8,60; 8,87. [C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N]<sub>n</sub>. Вычислено, %: N 9,15.

ИК-спектр переосажденного полимера содержит полосы карбонильного поглощения 1680—1735 см<sup>-1</sup>, а также полосу при 3200 см<sup>-1</sup>, характерную для валентных колебаний NH-группы, связанный водородными связями. [η] = 0,12 (в серной кислоте).

Полимеризация триметакриламида в растворе. 5%-ный раствор ТМА в абсолютном бензole и 0,3 вес.% динитрила азоизомасляной кислоты в ампуле, запаянной в атмосфере аргона, выдерживали при ступенчатом повышении температуры 60—80—100° в течение 120 час. Выпавший полимер отделяли фильтрованием и сушили в вакууме до постоянного веса; конверсия 20,9%. Найдено %: N 6,80; 6,49. [C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N]<sub>n</sub>. Вычислено, %: N 6,34. По характеру растворимости и ИК-спектру выделенный полимер аналогичен II, полученному в массе. Переосажденный из горячей серной кислоты в воду полимер высушивали в вакууме до постоянного веса. Найдено, %: N 8,74, 8,90. [C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N]<sub>n</sub>. Вычислено, %: N 9,15. [η] = 0,1 (в серной кислоте). ИК-спектр переосажденного полимера, полученного в растворе, аналогичен спектру переосажденного блочного полимера.

### Выводы

1. Доказана способность нового мономера ряда N-замещенных диметакриламидов — триметакриламида к радикальной циклической полимеризации.

2. Изучено строение продукта частичного гидролиза политриметакриламида и показано, что мономерный триметакриламид полимеризуется по механизму «голова к хвосту» с образованием преимущественно шестичленных N-метакрилглутаримидных циклов в цепи.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
16 III 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 164, 1069, 1965.
- Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, J. Polymer Sci C16, 1157, 1967.
- G. B. Butlek, G. R. Mueks, International symposium Macromolecular Chemistry, Budapest, 1969.
- Г. Д. Рудковская, Д. Л. Чиженко, Изв. АН СССР, серия химич. 1970, 1411.
- Г. Д. Рудковская, Д. Л. Чиженко, И. Н. Осипова, Авт. свид., 264390, 1968, Бюлл. изобретений, 1970, № 9, 28.
- Т. А. Соколова, Г. Д. Рудковская, Высокомолек. соед., 3, 706, 1961.
- Ю. М. Боярчук, Высокомолек. соед., A11, 2161, 1969.
- F. Götz en, G. Schröder, Makromolek. Chem., 88, 133, 1965.