

## Экспериментальная часть

Использовали 3-метил-3-хлорметилюксациклобутан с т. кип.  $41^\circ/10 \text{ tor}$ ,  $n_D^{20} 1,4508$ ,  $d_4^{20} 1,0946$ .

МЭДК получали конденсацией ацетона с метиловым эфиром хлоруксусной кислоты в присутствии трет.бутилата калия [4]; т. кип.  $39-40^\circ/4 \text{ tor}$ ,  $n_D^{20} 1,4210$ ,  $d_4^{20} 1,0187$ ,  $MR_{\text{выч}} 31,82$ ,  $MR_{\text{найд}} 32,35$ .

Найдено, %: С 55,38; Н 7,69. Вычислено, %: 55,20; Н 7,74.

ЭМП получали, окисляя окись мезитила 30%-ной  $H_2O_2$  в присутствии NaOH [5]; т. кип.  $62^\circ/22 \text{ tor}$ ,  $n_D^{20} 1,4223$ ,  $d_4^{20} 0,9714$ ,  $MR_{\text{выч}} 30,06$ ,  $MR_{\text{найд}} 29,84$ .

Найдено, %: С 63,15; Н 8,77. Вычислено, %: С 63,27; Н 8,60.

Чистота мономеров, определенная методом ГЖХ, составляла >99,50% (хроматограф «Цвет-1», катарометр, длина колонки 3 м, набивка колонки – 15% цианэтилизированного маннита на хромосорбе, 100°, газ-носитель – гелий – 60 мл/мин).

Сополимеризацию и выделение сополимеров проводили по описанной ранее методике [6].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 62.
2. Б. Г. Беленский, Л. Д. Туркова, Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Н. Н. Чернышков, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 66.
3. Б. Л. Ерусламский, Ионная полимеризация полярных мономеров, «Наука», 1970, стр. 100.
4. Синтезы органических препаратов, сб. 3, Изд-во иностр. лит., 1952, стр. 516.
5. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем, Ж. общ. химии, 20, 2183, 1950.
6. Н. М. Геллер, В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Высокомолек. соед., 8, 450, 1966.

УДК 541.64 : 620.183 : 547.586.5

## О СТРУКТУРЕ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

*Э. О. Крац, Л. М. Новичкова, Н. С. Бондарева,  
Е. И. Покровский, Е. Н. Ростовский*

При полимеризации и сополимеризации мономеров, содержащих две несопряженные двойные связи, кроме установления степени циклополимеризации [1, 2] существенный интерес представляет относительная реакционноспособность связей C=C в зависимости от изменения индукционных эффектов, сопряжения и других структурных влияний [3, 4].

Нами изучена полимеризация аллилциннамата (АЦ) и структура образующегося линейного (на первой стадии) полимера. Впервые полимер АЦ был описан в [5], но дальнейшего изучения процесса и свойств образующихся макромолекул до настоящего времени не проводилось.

## Экспериментальная часть

АЦ синтезировали этерификацией *транс*-коричной кислоты аллиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Выход продукта составлял 80–90%. Полученный эфир очищали ректификацией при остаточном давлении  $10^{-2} \text{ tor}$ . Отбирали фракцию с т. кип.  $68^\circ$ ,  $n_D^{20} 1,5680$ ,  $d_4^{20} 1,051$  и содержанием общей непредельности 100,4 (99,8%) [6], аллильных групп 49,5 (49,1%) [7]. Найдено, %: С 76,37; 76,39; Н 6,45; 6,53.  $C_{12}H_{12}O_2$ . Вычислено, %: С 76,56; Н 6,44.  $MR_D$ : найдено 59,27; вычислено 58,75.

Хроматографический анализ АЦ проводили на хроматографе «Цвет 6-69» на колонке с фазой хроматон +15% реоплекса при 118–120°. На хроматограмме наблюдали наличие небольшого выступа на основном пике, что, возможно, связано с присутствием изомерных форм. Характеристика обнаруженных примесей подлежит дальнейшему уточнению.

Полимеризацию АЦ осуществляли в массе и растворах бензола и толуола. Использовали инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК), перекись бензоила (ПБ) для полимеризации при 60–80° и перекись трет.бутила (ПТБ) при 120°. Для получения линейного полимера конверсию ограничивали 14–16%. Полимер очищали трехкратным осаждением его растворов в хлороформе или бензоле в спирты. Линейный полимер растворим в бензоле, диоксане, ТГФ, хлороформе, четыреххлористом углероде, ДМФА и др., набухает в ацетоне и серном эфире и нерастворим в спиртах, уксусной кислоте и воде.  $[\eta]_{PA\bar{C}} = 0,2 - 0,4 \text{ дL/g}$ . Для полимера, полученного при 80°, найдено, %: С 77,02; 77,13; Н 6,80; 6,63,  $C_{12}H_{12}O_2$ . Вычислено, %: С 76,56; Н 6,44.

Определение остаточной ненасыщенности в полимерах химическими методами проводили бромированием полимера бромид-броматной смесью, определяя общее содержание двойных связей. Бромированием раствором Кауфмана устанавливали количество аллильных групп [9]. В интервале температур полимеризации 60–80° содержание общей ненасыщенности составляло ~50%, а аллильных связей – 40–43%. Полимеры, полученные при 120°, имели общую ненасыщенность ~43%, и аллильных групп ~33% (таблица).

Спектры поглощения записывали на спектрометрах UR-20, DS-301 и Specord UV-VIS. Образцы для ИК-спектров полимеров приготавливали в виде таблеток с КВг, пленок и суспензий в вазелиновом масле. Количественное определение коричных двойных связей методом УФ-спектроскопии осуществляли по полосе поглощения 280  $\text{nm}$ , а аллильных – по ИК-спектрам растворов в хлороформе (полоса поглощения 930  $\text{cm}^{-1}$ ).

ИК-спектры поглощения АЦ (1) и ПАЦ, полученного при 60–80° (2) и 120° (3)

Отнесение полос проводили по ИК-спектрам поглощения модельных соединений: этилциннамата, коричной кислоты, коричного и аллилового спиртов, аллилового эфира уксусной кислоты (рисунок). В спектре 1 обнаружены полосы поглощения

#### Определение ненасыщенности в АЦ и его полимерах различными методами

Соединение	T, °C	Общая ненасыщенность, %	Найдено связей, %			
			аллильных		коричных	
			бромированием	по ИК-спектрам	бромированием	по УФ-спектрам
АЦ	—	100,0	49,5	50	50,5	50
	60–80	49–50	42	40	7–8	10
	120	43	33	33,5	10	9,5

валентных колебаний групп  $C=O$ , сопряженных с группами  $C=C$  ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ); групп  $C=C$  ( $1640–1630 \text{ cm}^{-1}$ ) и групп  $C-O$  ( $1170 \text{ cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний групп  $HC=CH$  в *транс*-положении ( $980 \text{ cm}^{-1}$ ) и групп  $CH_2=CH$  ( $990$  и  $930 \text{ cm}^{-1}$ ).

Результаты расчетов приведены в таблице.

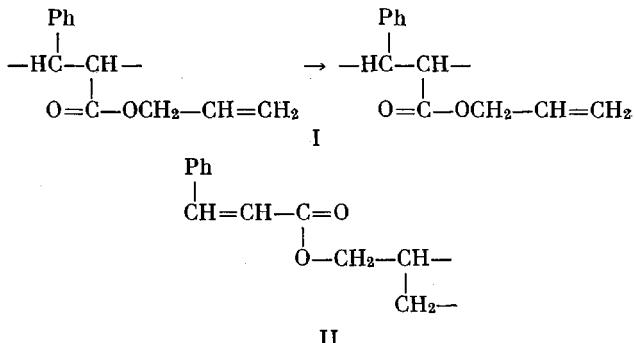
#### Результаты и их обсуждение

Из таблицы видно, что линейные полимеры существенно различаются по структуре в зависимости от температуры полимеризации.

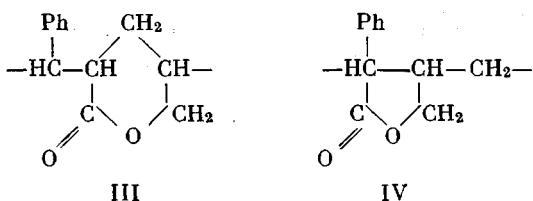
В ИК-спектре линейного полимера (рисунок, спектр 2) вместо полосы поглощения  $1715 \text{ cm}^{-1}$  появляется полоса  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует об исчезновении сопряжения  $C=C-C=O$ , а также изменяются положение и интенсивность полос поглощения колебаний бензольного кольца (исчез-

новение сопряжения его с C=C) и значительно уменьшается интенсивность полосы поглощения у  $1630-1640\text{ см}^{-1}$ . Количественные определения содержания аллильных двойных связей по полосе поглощения  $930\text{ см}^{-1}$  показали, что линейный полимер состоит в основном из звеньев I, т. е. полимеризация проходила по коричной двойной связи и только 7–10% аллильных двойных связей участвовало в полимеризации. Так как суммарная ненасыщенность составляла ~50%, то каждое мономерное звено в полимерной цепи содержало одну двойную связь в боковой цепи.

Полученные результаты показывают, что линейный полимер (температура полимеризации  $60-80^\circ$ ) состоит из звеньев I и II



В полимерах, синтезированных при  $120^\circ$ , остаточная ненасыщенность составляла 43%, из которых 33% принадлежало аллильным связям, 10% – коричным, а остальные двойные связи не определялись методом бромирования; в ИК-спектрах (рисунок, спектр 3) обнаружена полоса поглощения  $1770\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям C=O в пятичленном лактоне, появление которого возможно при циклополимеризации с образованием структур III и IV



Следовательно, 7% связей C=C включались в образование циклических звеньев, появление которых, возможно, зависело от миграции аллильной связи [8].

Таким образом, показано, что коричные двойные связи при полимеризации АЦ более реакционноспособны, чем аллильные.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Арбузова, С. А. Плоткина, Е. Ф. Федорова, Высокомолек. соед., A9, 189, 1967.
2. H. Pledger, G. Butler, J. Macromolec. Sci., A5, 1339, 1971.
3. L. Trossarelli, M. Guaita, A. Priola, Makromolek. Chem., 100, 147, 1967.
4. L. Trossarelli, M. Guaita, A. Priola, Polymer, 9, 233, 1968.
5. K. Liebermann, M. Kards, Ber. Deutsch. Chem. Ges., 46, 1055, 1913.
6. S. Siggia, Quantitative Organic Analysis Functional Groups, New York – London, 1963, p. 296.
7. Г. П. Каuffman, Исследования в области химии жиров, Пищепромиздат, 1937, стр. 11.
8. J. Doi, B. Rånby, J. Polymer Sci., C, 231, 1970.
9. Е. Н. Ростовский, А. Н. Баринова, Высокомолек. соед., 1, 1707, 1959.