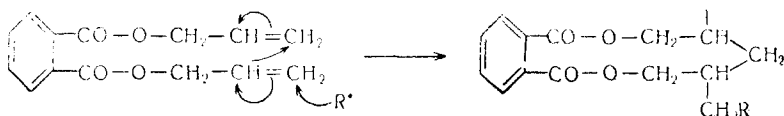


## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕСОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ

Г. С. Колесников и С. Л. Давыдова

Предположение о замыкании циклов при полимеризации соединений с изолированными двойными связями было впервые высказано Симпсоном<sup>1</sup> для объяснения стресса растворимого полидиаллилфталата, полученного при низких степенях превращения. Годом позже Говард<sup>2</sup> изобразил «внутримолекулярное сшивание» некоторого количества диаллилфталата при его полимеризации в присутствии перекисных инициаторов, одиннадцатичленным циклом (с возможным образованием десяти- или двенадцатичленных):



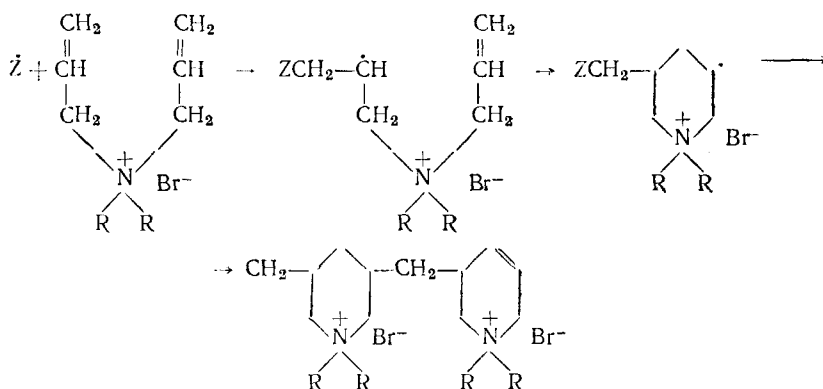
Позднее Симпсон и Голт<sup>3,4</sup> исследовали в тех же условиях полимеризацию других диаллиловых и ди-β-металлиловых эфиров дикарбоновых кислот (щавелевой, малоновой, янтарной, глутаровой, адигиновой, азелаиновой, себаиновой, трех изомерных фталевых, а также угольной).

В последующие годы целой серией работ было установлено, что полидиаллиловые эфиры дикарбоновых кислот являются представителями большого числа полимеров, полученных из соединений с двумя изолированными двойными связями, обладающих аномальной растворимостью в органических растворителях и не обнаруживающих значительной ненасыщенности. Большинство этих полимеров при повышенных температурах и давлении превращаются в прозрачные пластики без потери растворимости.

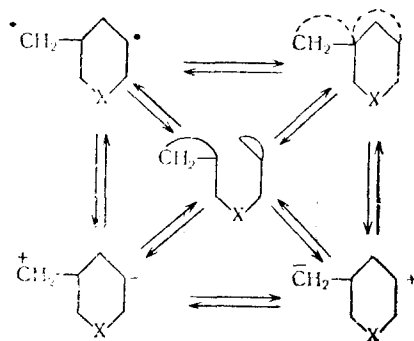
Батлер и его сотрудники<sup>5-13</sup> исследовали полимеризацию по свободнорадикальному механизму большого числа аллильных и металлильных производных четвертичных аммониевых солей; первоначальной целью этих работ было использование продуктов полимеризации в качестве сильноосновных ионообменников. Этими исследованиями<sup>10-12</sup> было установлено, что если моноаллильные производные в принятых условиях не полимеризуются вовсе, то три- и тетрааллильные производные образуют нерастворимые трехмерные структуры; в то же время полимеры диаллильных производных четвертичных аммониевых солей хорошо растворяются в воде и спирте. Это наблюдение противоречило принятому положению об относительно хорошей растворимости линейных полимеров, получаемых из мономеров с одной двойной связью, и о малой растворимости или отсутствии ее у полимеров, получаемых из мономеров с двумя или более двойными связями<sup>15</sup>.

Исследования Батлера и сотрудников<sup>5-14</sup> включали изучение влияния большого числа факторов на полимеризацию соединений с двумя изолированными двойными связями: природы и концентрации инициатора, природы аниона в исходном мономере, количества растворителя, эффекта присутствия кислорода и т. п. В работах Батлера приведены результаты, полученные при гидрировании полимеров, молекулярные веса,

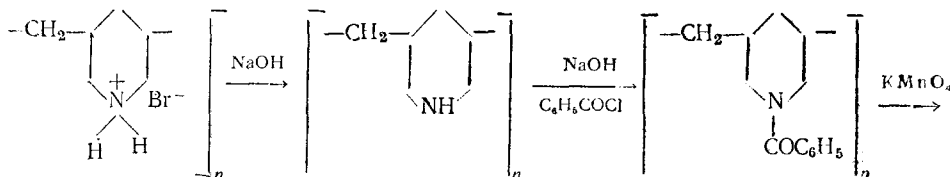
определение которых затруднялось тем фактом, что полимеры являются полиэлектролитами. Все эти данные позволили Батлеру и Анжелю<sup>11</sup> разработать оптимальные условия полимеризации (2—3 вес.% перекиси трет.-бутила или азоинициатора, продолжительность полимеризации 48 часов, температура ~60°). Эти авторы пришли к выводу, что свободные радикалы инициируют полимеризацию диаллильных производных четвертичных аммониевых солей с образованием растворимых и сравнительно низкомолекулярных полимеров с незначительной ненасыщенностью полимерной цепи. Механизм полимеризации, предложенный ими, включает образование радикала из исходного мономера, чередование внутримолекулярной и межмолекулярной передачи цепи, приводящее к образованию линейной насыщенной цепи из чередующихся колец (для рассматриваемого случая — пиперидиновых) и метиленовых групп. В приводимой ниже схеме возможно образование циклов с любым числом атомов, однако образование пяти- или шестичленных является предпочтительным:

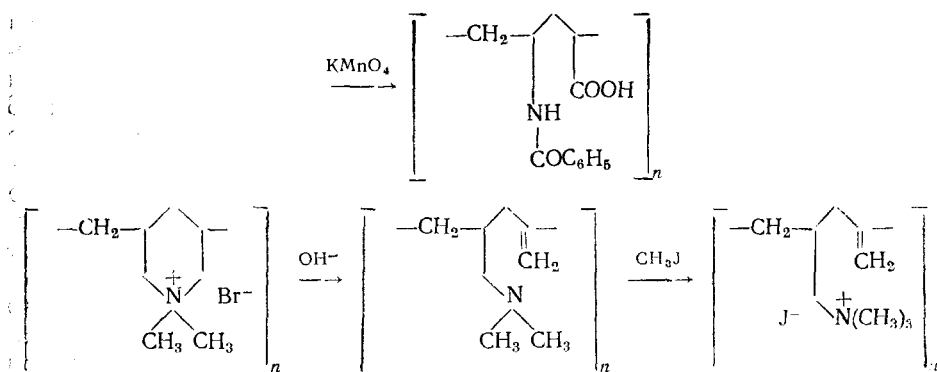


Для объяснения сильной тенденции к полимеризации диенов-1,6 по сравнению с монсолефинами Батлер<sup>14</sup> предложил схему внутримолекулярного электронного взаимодействия между несопряженными двойными связями в молекуле мономера:



Для доказательства строения полученных линейных «пиперидоламбров» Батлер, Крошоу и Миллер<sup>13</sup> исследовали продукты деструкции полидиаллиламмонийбромида и полидиаллилдиметиламмонийбромида, проведенной по следующим схемам:

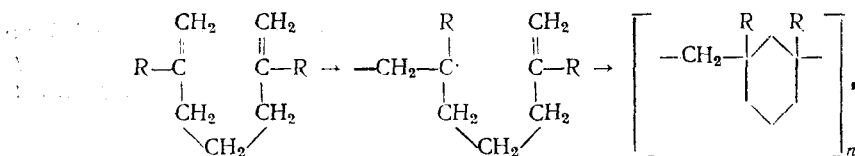




За последние годы терминология, используемая Батлером и сотрудниками, была принята другими исследователями, и в литературе используются термины «циклополимеризация», «циклополимеры», «циклосополимеры» и даже «циклокатализаторы».

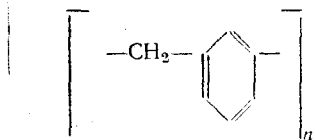
Механизм полимеризации, предложенный Батлером, использован многими авторами для объяснения процессов полимеризации большого числа других мономеров с применением всех известных методов инициирования и катализа и протекающих с образованием в полимерной цепи циклов, содержащих пять и более атомов.

Так, Марвели и Вест<sup>16</sup> подтвердили механизм Батлера получением растворимых в органических растворителях полимеров 2,6-дизамещенных 1,6-гептадиена, а именно  $\alpha,\alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты, ее метилового и этилового эфиров, а совсем недавно — ее нитрила и амида<sup>17</sup>. Полимеры были получены в присутствии инициаторов радикальной полимеризации в блоке, в растворе, в эмульсионной системе. Реакция протекает, по мнению авторов, следующим образом:



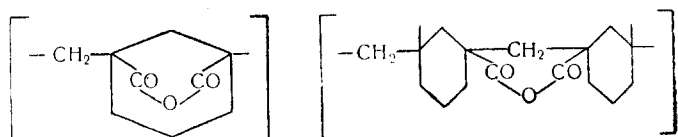
где  $\text{R} = \text{COOH}$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CONH}_2$ .

Действие перхлората калия на полученные полимеры (при нагревании в запаянных трубках) приводит к тому, что гидроароматические циклы превращаются в ароматические:



Так, например, полимер метилового эфира  $\alpha,\alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты имел характеристическую вязкость  $[\eta]$  0,73 в хлороформе и т. пл.  $300^\circ$  (здесь и далее в запаянном капилляре), молекулярный вес полимера в пределах 200—300 тысяч; а полимер этилового эфира  $\alpha,\alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты имел  $[\eta]$  0,14 в хлороформе, т. пл.  $125\text{--}135^\circ$ . Оба полимера обладали незначительной ненасыщенностью, определяемой инфракрасной спектроскопией, и при дегидрировании перхлоратом калия переходили в полимеры с четкими линиями в ИК- и УФ-спектрах ( $1620$ ,  $1595$ ,  $1500 \text{ см}^{-1}$  и  $255$ ,  $240 \text{ м}\mu$  соответственно), связанными с наличием ароматического ядра. Последнее является убедительным подтверждением принятого механизма образования циклополимеров<sup>11</sup>. При нагревании полимера этилового эфира  $\alpha,\alpha'$ -диметиленпимелиновой ки-

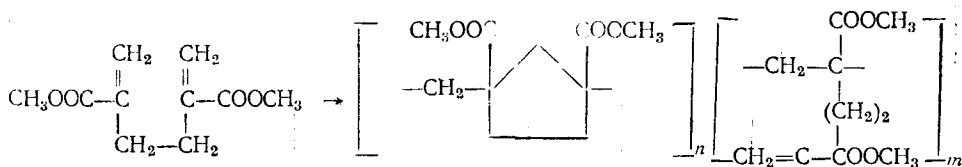
слоты при 300° имеет место не деполимеризация полимера, а образование нового растворимого полимера. Это позволило авторам (на основании наличия полос поглощения в ИК-спектрах, характерных для ангидридных связей) предложить следующие возможные структуры звеньев полимера:



Полимер нитрила  $\alpha, \alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты<sup>17</sup> был получен свободно-радикальной полимеризацией в диметилформамиде и имел  $[\eta]$  0,655 в том же растворителе. Он обладает незначительной ненасыщенностью (кроме ненасыщенности нитрильных связей) и, в отличие от других полинитрилов<sup>18</sup>, сравнительно термостоек — темнеет при температурах выше 300° при нагревании в течение нескольких часов, сохраняя даже в таких условиях на 80% свою структуру.

Полимер амида  $\alpha, \alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты<sup>17</sup>, в отличие от полимеров других производных этой кислоты, нерастворим в органических растворителях, а изучение его ИК-спектра затруднено наложением полос поглощения амидного карбонила и C=C связи. Все же авторы предполагают, что полимер имеет циклическое строение и объясняют его нерастворимость наличием большого числа водородных связей, а не образованием трехмерных структур. Совместная полимеризация нитрила или амида  $\alpha, \alpha'$ -диметиленпимелиновой кислоты с акрилонитрилом или метилакрилатом приводит к образованию частично растворимых сополимеров без остаточной ненасыщенности и устойчивых в основном до температур порядка 250°.

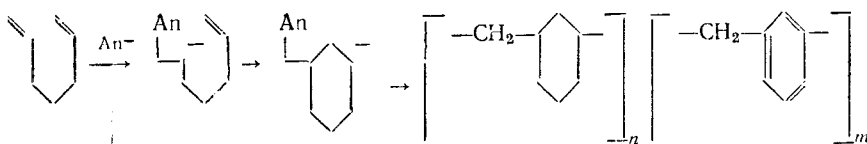
Марвел и Вест<sup>17</sup> описали получение в аналогичных условиях полимера диметилового эфира  $\alpha, \alpha'$ -диметиленадипиновой кислоты с  $[\eta]$  0,21 в бензоле, т. пл. 110—120°, с малой остаточной ненасыщенностью полимер содержит до 10% звеньев с открытой цепью. Реакция в этом случае протекает с образованием пятичленных циклов по схеме:



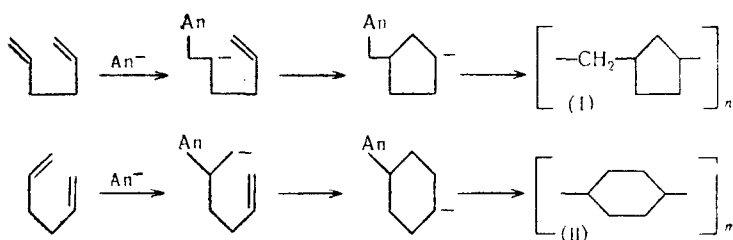
В цитируемой работе Марвел и Вест сделали интересное наблюдение, что полимеризация несопряженных диенов в растворе или в эмульсии приводит однозначно к образованию растворимых полимеров; в то же время полимеры, полученные в блоке, всегда содержат некоторое количество нерастворимого полимера.

В 1958 г. Марвел и Стил<sup>19, 20</sup> описали реакцию циклической полимеризации под действием комплексных металлалкильных катализаторов. Из гептадиена-1,6 в циклогексане под действием катализатора, состоящего из триизобутилалюминия и четыреххлористого титана, был получен высокомолекулярный полимер с т. пл. 210—230°, полностью растворимый в бензоле и образующий пленки из этих растворов;  $[\eta]$  полимеров 0,2 при соотношении Al (изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>): TiCl<sub>4</sub> = 1 : 1 и 0,4 при соотношении 1 : 3. На основании ИК-спектров мономера и полимера было установлено, что только у 4—10% мономерных единиц, участвующих в образовании полимера, сохраняется одна из двух двойных связей. Полимер может быть дегидрирован перхлоратом калия (например, в запаянной

трубке при 390° за 16 часов) в полимер ароматического характера; методами ИК- и УФ-спектроскопии было показано наличие мета-замещения в образовавшихся ароматических циклах:

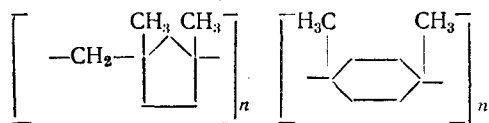


Из гексадиена-1,5 был получен каучукоподобный полимер с т. пл. 85—90°, растворимый в бензоле лишь на 40 вес.%,  $[\eta]$  растворимой части 0,23 в бензоле. При сравнении ИК-спектров растворимой части полимера и мономера было обнаружено, что 5—8% мономерных единиц в полимере еще сохраняют одну из двух своих двойных связей. Авторы предлагают в качестве основной структурной единицы полимера два возможных варианта, считая структуру (II) менее вероятной вследствие неустойчивости промежуточного карбаниона:

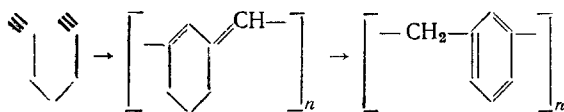


Аналогично было найдено<sup>21</sup>, что из 2,5-дифенилгексадиена-1,5 под действием катализаторов катионного типа или радикальных инициаторов можно получить растворимый и низкомолекулярный полимер.

2,5-Диметилгексадиен-1,5 является  $\alpha, \alpha'$ -дизамещенным олефином и относится к мономерам, которые, как известно, не полимеризуются под действием комплексных металлалкильных катализаторов. Однако Марвел и Стилл<sup>19</sup> получили из этого диена сравнительно низкомолекулярный полимер (мол. вес 10 тысяч) с т. пл. 80—85°,  $[\eta]$  0,1 и растворимый в некоторых органических растворителях. Установлено, что от 3 до 13% мономерных единиц в полимере сохраняют свою ненасыщенность. Авторами предложены две возможные структурные единицы полимера:



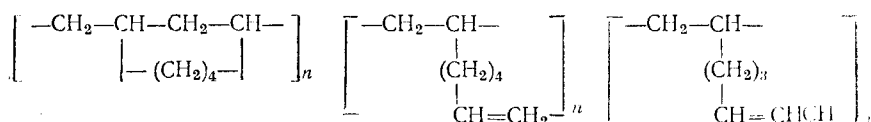
При полимеризации 2,6-дифенилгептадиена-1,6, инициированной термически или свободными радикалами, а также катализаторами анионного или катионного типов, получены растворимые полимеры с  $[\eta]$  0,19—0,49 и т. пл. 140—300°<sup>21</sup>. Из гептадиена-1,6 в присутствии катализатора Циглера Стилл<sup>21</sup> получил полимеры с молекулярными весами порядка 10—20 тысяч, которые при нагревании с палладием на угле превращаются в полибензил:



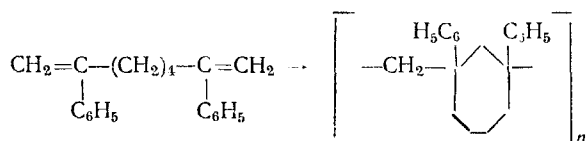
В одном из патентов<sup>22</sup> описана полимеризация ряда несопряженных диенов — пентадиена-1,4, гексадиена-1,5, октадиена-1,7, декадиена-1,9,— под действием комплексных металлалкильных катализаторов, однако строение полученных полимеров в патенте не рассматривается. В дру-

гом патенте<sup>23</sup> заявлена совместная полимеризация пентадиена-1,4, гексадиена-1,5 и октатриена-1,4,7 с некоторыми олефинами под действием тех же катализаторов.

Марвел и Гаррисон<sup>24</sup> изучали полимеризацию под действием комплексных металлалкильных катализаторов несопряженных диенов с длинной цепью общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ , где  $n=4-12, 14, 18$ . Полимеризация диенов указанного строения приводила к образованию полимеров, содержащих как растворимую, так и нерастворимую части. Молекулярные веса первой невелики и  $[\eta]$  равны  $\sim 0,1$ , вторая обладает значительной ненасыщенностью и сильно набухает в бензоле, что указывает на наличие малого числа поперечных связей; при увеличении времени полимеризации были получены только трехмерные полимеры. Количественная ИК-спектроскопия и бромирование показали, что растворимая часть полимеров содержит циклические звенья наряду с открытыми цепями винильного и винилиденного типов:



Например, найдено, что из 2,7-дифенилоктадиена-1,7 в присутствии катализатора Циглера или катализаторов катионного типа с низкой степенью превращения образуются растворимые полимеры, по-видимому, циклического характера<sup>21</sup>:



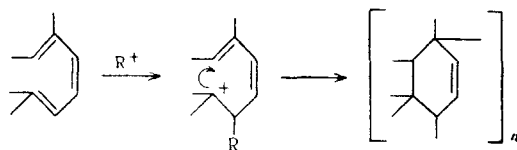
Обобщая ряд своих работ, Марвел отмечает, что несопряженные диены с двойными связями, разделенными тремя атомами, обычно полимеризуются с образованием растворимых линейных полимеров, элементарным звеном которых является шестичленный цикл. Из несопряженных диенов с более близко расположенными двойными связями могут быть получены полимеры, содержащие в элементарном звене пятичленные циклы, однако последние образуются труднее, и поэтому полимеры содержат обычно некоторое количество ненасыщенных групп в открытой цепи. Несопряженные диены с более удаленными двойными связями образуют полимеры, содержащие в качестве элементарного звена семи- и восьми-членные циклы, образование которых еще более затруднено. Содержание в полимерах циклов с числом атомов более семи крайне незначительно.

Полимеризация аллооцимена в присутствии ряда катализаторов и с образованием растворимых полимеров известна давно<sup>25, 26, 27</sup>, однако строение этих полимеров до сих пор не было выяснено.

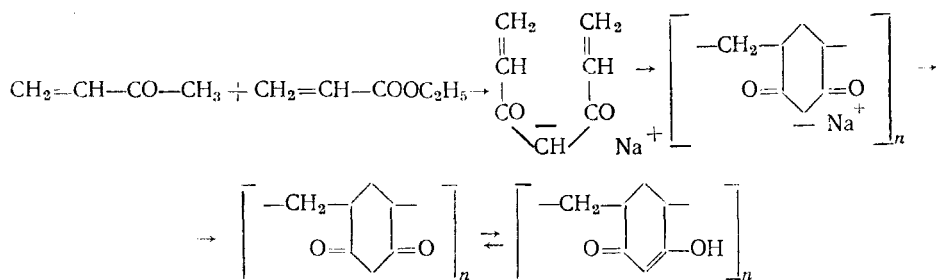
В последнее время Марвел с сотрудниками<sup>28</sup> распространили полимеризацию под действием  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  и  $\text{TiCl}_4$  при  $15^\circ$  в гептане на 2,6-диметил-2,4,6-октатриен (аллооцимен) и получили аморфный волокнистый полимер с т.пл.  $120-154^\circ$  и  $[\eta]$  1,0—1,2, растворимый в органических растворителях и образующий довольно прочные пленки при  $150^\circ$  и давлении  $35 \text{ кг/см}^2$ . Полимер чувствителен к кислороду воздуха и стабилизируется следами фенол- $\beta$ -нафтиламина; при нагревании свыше  $200^\circ$  распадается с образованием аллооцимена, выход которого достигает 70%; по данным ИК-спектров полимер содержит звенья с *транс*-структурой.

Джонс<sup>29</sup> полимеризовал аллооцимен в присутствии эфира трехфтористого бора и получил растворимый и плавкий (т. разм.  $68-70^\circ$ , т. пл.

85—87° при статической нагрузке 70 кг/см<sup>2</sup>) полимер, расплав которого при продавливании через фильеры образует хрупкое волокно. Автор считает, что в образовании полимера участвует одна из трех двойных связей аллооцимена и предлагает механизм катионной циклополимеризации:

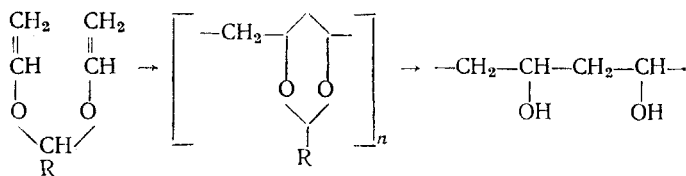


Джонс опубликовал также работу по синтезу полимера диакрилметана<sup>30</sup>, получаемого кляйзеновской конденсацией метилвинилкетона и этилакрилата. Однако диакрилметан или его натриевую соль выделить не удалось, и сразу был получен полимер в виде его натриевой соли, которая при нейтрализации уксусной кислотой переходит в полидиакрилметан, содержащий в основной цепи звенья метилendigидрорезорцина:



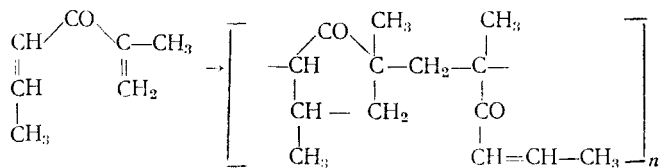
Полидиакрилметан представляет собой растворимый низкомолекулярный продукт (мол. вес 2000) с т. пл. 190°, легко образующий пленки и не обнаруживающий значительной ненасыщенности по данным ИК-спектроскопии. Потенциометрическое титрование показывает, что полимер на 48% находится в одной из возможных енольных форм; из этого полимера могут быть получены полимерные азокрасители. Поскольку полимеризация протекает при комнатной температуре в присутствии воздуха и ингибиторов свободных радикалов, автор считает, что полимеризация протекает по анионному механизму.

В самое последнее время появились работы, посвященные циклической полимеризации дивинилацеталей в присутствии перекисных инициаторов<sup>31, 32, 33</sup>; так, например, были получены полидивинилформаль в виде белого порошка с т. пл. 85—120°, поливинилбутираль в виде бесцветного каучукоподобного полимера. Все полученные поливинилацетали хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, не гидрируются и не присоединяют брома, что указывает на отсутствие двойных связей в полимерных молекулах. При гидролизе поливинилацеталей образуется поливиниловый спирт:



Совместной полимеризацией дивинилацеталей со стиролом, винилацетатом или акрилонитрилом получены растворимые и плавкие сополимеры с высокими адгезионными свойствами; сополимер дивинилбутираля и стирола имеет т. пл. 105—116°. Возможность циклической сополимери-

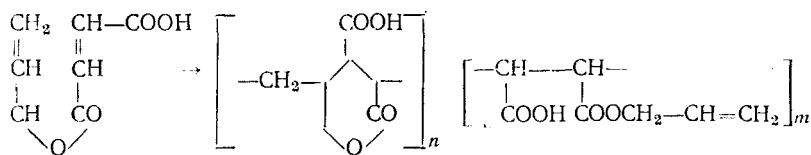
зации двух мономеров, образующих при полимеризации циклы, показана на примере совместной полимеризации дивинилформала и дивинилэтакла<sup>32</sup>. Мацоян и Аветян исследовали также и радикальную полимеризацию 2-метил-1,4-гексадиен-3-она<sup>34</sup>, протекающую, по-видимому, путем циклополимеризации одной молекулы и винильной полимеризации по изопропенильной группе второй молекулы:



Такой механизм авторы объясняют пространственной затрудненностью для циклопентановых колец образовывать непосредственно полимерную цепь. Полимер 2-метил-1,4-гексадиен-3-она представляет собой белый порошок с т.пл. 145—150°, хорошо растворимый в органических растворителях, с  $[\eta]$  0,11 в бензоле; озонированием и бромированием в полимере найдено ~25% неперелестности (при расчете на две двойные связи мономера). Аналогичным образом полимеризуется и 2,5-диметил-1,4-гексадиен-3-он.

Арбузова и сотрудники<sup>35</sup> также изучали полимеризацию дивинилацеталей в массе под влиянием инициаторов радикального типа; ими были получены линейные полимеры дивинил-формала, -этилаля, -бутираля, которым на основании аналитических данных и физических свойств авторы приписали циклическое строение. При полимеризации дивинилбензала в присутствии тех же инициаторов был получен низкомолекулярный полимер, основная цепь которого состоит из 2,4-диоксановых колец и метиленовых групп<sup>36</sup>.

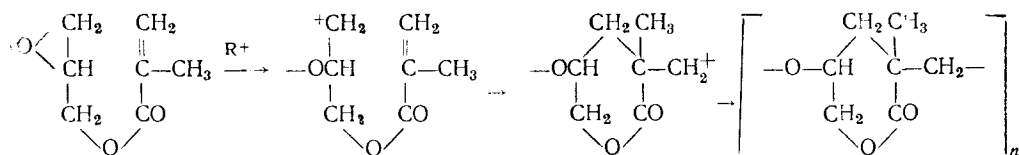
Арбузова и Ростовский<sup>37, 38</sup> исследовали полимеризацию по циклическому механизму ряда симметричных и несимметричных 1,5- и 1,6-диеновых мономеров — дивинилацеталей, моноаллиловых эфиров ненасыщенных кислот, винилового эфира кротоновой кислоты. Так, например, при полимеризации в массе в присутствии инициаторов перекисного типа получены с выходом 40—50% линейные, растворимые в диоксане, диметилформамиде и других растворителях, полимеры моноаллиловых эфиров маленовой и цитраконовой кислот. Полимер моноаллилового эфира маленовой кислоты имеет  $[\eta]$  0,156 и молекулярный вес 15 тысяч (по методу неустановившегося седиментационного равновесия); полимер включает ~25% звеньев, содержащих двойные связи аллильного типа:



При полимеризации виниловых эфиров *транс*-кротоновой и коричной кислот в растворе в присутствии азоинициатора были получены линейные полимеры; например, один из образцов поливинилкротоната имел  $[\eta]$  0,31 и содержал пяти- и шестичленные лактонные и эфирные звенья.

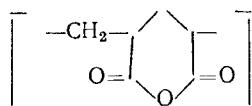
Арбузова и Ефремова<sup>39</sup> установили новый тип образования циклических полимеров при полимеризации, под влиянием ионных катализаторов, моноолефиновых соединений — глицидных эфиров акриловой и метакриловой кислот, содержащих наряду с двойной связью глицидную группу, способную к полимеризации с раскрытием  $\alpha$ -окисного кольца:





Так, например, при полимеризации глицидилметакрилата в присутствии эфирата трехфтористого бора и гидрохинона был получен растворимый и низкомолекулярный полимер. Следует отметить, что полимеризация глицидных эфиров ненасыщенных кислот под влиянием инициаторов радикального типа протекала по двойной связи без участия глицидной группы <sup>40</sup>.

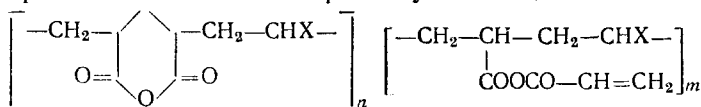
Кршоу и Батлер <sup>41</sup> исследовали радикальную полимеризацию в растворе акрилового ангидрида и получили растворимые в органических растворителях полимеры с молекулярным весом от нескольких тысяч до 95 тысяч. Этот полимер представляет собой белый гигроскопический порошок, ИК-спектры которого не обнаруживают заметного количества ненасыщенных связей. Звеном этого полимера авторы считают 3,5-метилглютаровый ангидрид:



При гидролизе полимера получена полиакриловая кислота с более регулярной структурой, чем полиакриловая кислота, получаемая радикальной полимеризацией акриловой кислоты.

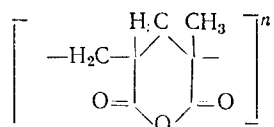
Подробно исследовал полимеризацию акрилового ангидрида Джонс <sup>42</sup>, который в присутствии инициаторов радикального типа в среде органических растворителей получил высокомолекулярный (200 000) полимер линейного строения, гигроскопичный и легко растворимый в неводных полярных средах типа диметилформамида, γ-бутиролактона, N-метилпирролидона, диметилсульфата и т. п.

Известна точка зрения на акриловый ангидрид как на сшивающий агент при его сополимеризации с другими винильными мономерами <sup>42, 43</sup>. При гомополимеризации акрилового ангидрида все винильные группы равноценны, а легкость их полимеризации наряду с тенденцией к образованию циклов способствует возникновению циклополимера. При добавлении мономера с иной реакционной способностью внутримолекулярный рост цепи акрилового ангидрида будет осуществляться лишь частично и одновременно будут образовываться пространственные структуры, содержание которых достигает в некоторых случаях 50 %:



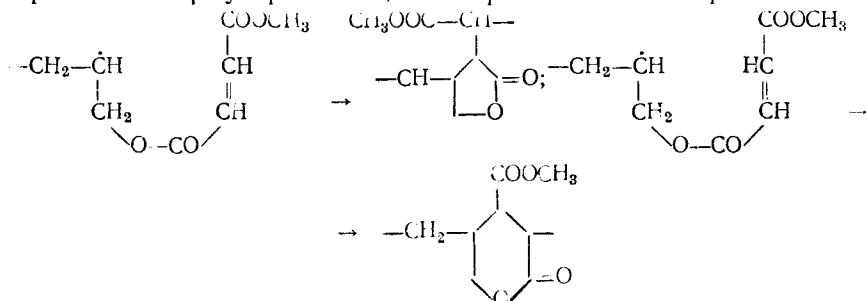
Кроме высокомолекулярного линейного полимера при полимеризации акрилового ангидрида Джонс <sup>42</sup> получил и сравнительно низкомолекулярный полимер с молекулярным весом 20 тысяч, регулируя полимеризацию добавками типа триметиламина или диметилсульфида. Полимер этот растворим в спирте и диоксане, обладает значительной ненасыщенностью, по-видимому, за счет концевых групп, и легко перерабатывается в прозрачные гранулы и пленки при 180° и давлении 1750 кг/см<sup>2</sup>. Полимер вступает во многие реакции, характерные для ангидридов, однако реакционная способность его падает с возрастанием молекулярного веса, что, возможно, объясняется пространственными затруднениями, возникающими вследствие межмолекулярного взаимодействия больших молекул. Пленки из линейного полиакрилового ангидрида после гидролиза водой в течение нескольких дней при комнатной температуре идентичны пленкам из акриловой кислоты.

Используя методику, разработанную Батлером<sup>41</sup>, Бреслер, Котон и сотрудники<sup>45</sup> получили с 80%-ным выходом высокомолекулярный и растворимый в диметилформамиде циклополимер метакрилового ангидрида, имеющий  $[\eta]$  0,6—0,8 и т. пл. 200°; этот же полимер Бреслер с сотрудниками получил путем термической дегидратации полимера метакриловой кислоты:

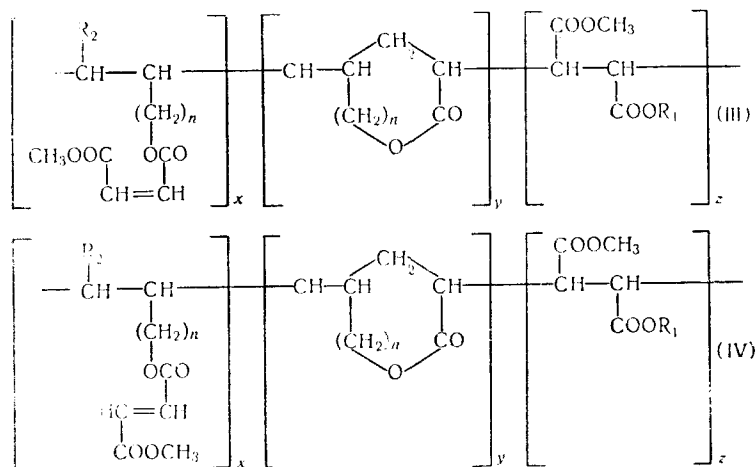


Хотя давно были получены растворимые гомополимеры таких несимметричных 1,6-диенов, как аллилакрилаты (в присутствии перекиси бензоила в разбавленных растворах)<sup>46</sup>, аллилметакрилаты (в присутствии перекиси бензоила или облучении УФ-светом 350—380  $m\mu$ <sup>47, 48</sup>) и  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -метилзамещенные аллилметакрилаты (в присутствии перекиси бензоила в толуоле)<sup>49</sup>, однако предположения о циклической структуре этих полимеров авторы работ не высказывали.

Батлер, Крошоу и Барнет<sup>50</sup> исследовали полимеризацию несимметричных 1,6- и 1,7-диенов — смешанных эфиров ненасыщенных кислот, а именно метилаллил-, метил-2-бутенил-(метилкротил), метил-3-бутенил-, малеинатов и фумаратов. Полимеризацию проводили в присутствии перекиси бензоила в блоке и получали хорошо растворимые и низкомолекулярные линейные полимеры, обладающие значительной ненасыщенностью: от 37 до 77%. Возможными циклическими звеньями полимеров авторы считают  $\gamma$ -бутиролактон,  $\delta$ -валеролактон и  $\epsilon$ -капролактон:

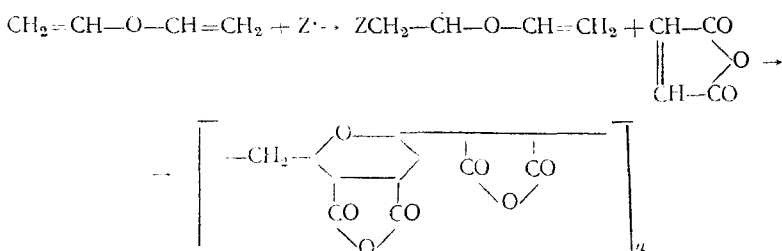


Предложены различные возможные структуры элементарных звеньев полимерных цепей метилалкенилмалеинатов (III) и метилалкенилфумаратов (IV):

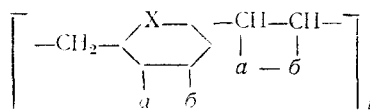


Авторы<sup>50</sup> считают, что циклизация происходит у несимметричных диенов в меньшей степени, чем у симметричных; так, у шести изученных несимметричных мономеров процент циклизации составляет от 23 до 60 по сравнению с полной циклизацией симметричных мономеров, способных к образованию шестичленных циклов.

Сополимеризация 1,4-диенов с олефинами, изученная Батлером<sup>14</sup>, по своему механизму очень близка описанному выше; например, дивиниловый эфир и малеиновый ангидрид сополимеризуются по радикальному механизму с образованием линейного полимерного ангидрида по следующей схеме:

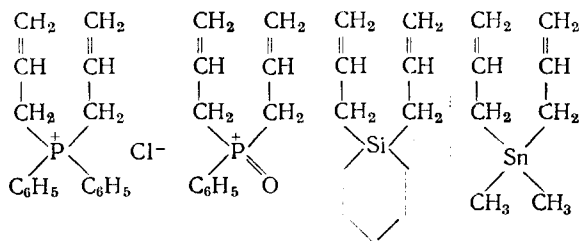


Полученный сополимер имеет т. пл. 350° (с разл.), растворим в ацетоне и диметилформамиде,  $[\eta]$  в последнем 0,175, полимер обнаруживает обычные реакции ангидридов и не обладает заметной ненасыщенностью. В данных реакциях сополимеризации в качестве 1,4-диенов Батлер использовал дивинильные производные эфира, диметилсилана, сульфона, циклопентаметиленилсана, а в качестве олефинов — фумаронитрил, фумарилхлорид, диметилфумарат, малеиновый ангидрид, диэтилмалеат, винилацетат. Полученные полимеры линейны, в них отсутствуют двойные связи и автор представляет их следующей общей формулой:



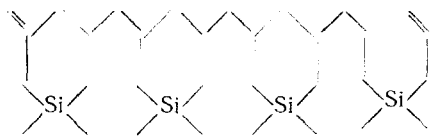
где  $\text{X} = \text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ ,  $\text{O}$ ;  $\text{a} = \text{H}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOR}$ ;  $\text{b} = \text{CN}$ ,  $\text{COOR}$ ;  $\text{a} - \text{b} = \text{---CO---O---CO---}$ .

Батлер и сотрудники<sup>21</sup> применили реакцию циклополимеризации в присутствии свободных радикалов или катализатора Циглера к некоторым элементсодержащим несопряженным диенам, например, диаллильным производным фосфора, кремния, олова; авторы получили растворимые полимеры, содержащие небольшое число двойных связей, из представленных ниже диенов:



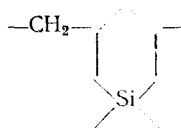
Колесников и сотрудники<sup>51</sup> предприняли попытку распространить реакцию циклической полимеризации на диаллильные производные диалкилкремния как на структурные аналоги 4,4-диалкилгептадиена-1,6; в результате полимеризации диаллилдиэтилкремния в неполярном растворителе под действием комплексного катализатора из триэтилалюминия и четыреххлористого титана был получен растворимый и низкомолекулярный полимер, обладающий невысокой остаточной ненасыщен-

ностью, которому было приписано строение тетрамера:



В литературе была также отмечена попытка полимеризации диаллилдиметил- и диаллилметилфенилсиланов в присутствии катализатора Циглера<sup>52</sup>, однако строение полученных полимерных продуктов, преимущественно жидких, не устанавливалось.

При полимеризации под действием катализатора Циглера и при 70–80° диаллилдифенил- и диаллилдиметилсиланов Богомолюный<sup>53</sup> получил из последнего каучукоподобный продукт, на 80% растворимый в бензоле, сохраняющий 20–25% звеньев с двойной связью и обладающий низкой  $[\eta]$  (0,05–0,09 в бензоле). Автор также считает, что преобладающим в структуре полидиаллилдиметилсилана является циклическое звено:



Как показали Микулашова и Гривик<sup>54</sup>, при полимеризации диаллилдиметилсилана в присутствии перекиси трет.-бутила образуется полимер, по-видимому, циклической структуры.

Марвел и сотрудники<sup>21</sup> также упоминают, что из диаллилдиметилсилана в присутствии катализатора Циглера можно получить циклический полимер со сравнительно высоким молекулярным весом.

Изложенные выше результаты работ в области циклической полимеризации показывают, что эта новая область химии высокомолекулярных соединений привлекает все большее и большее внимание исследователей. По-видимому, этот путь создания полимерных соединений позволит получить вещества малоизученной структуры, в которой чередуются линейные и циклические фрагменты. Несомненно, что среди полимеров такого строения могут быть найдены вещества, представляющие большой практический интерес.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Simpson, T. Holt, R. I. Zetic, J. Polymer Sci., **10**, 489 (1953).
2. R. N. Howard, там же, **14**, 535 (1954).
3. W. Simpson, T. Holt, там же, **18**, 335 (1955).
4. W. Simpson, T. Holt, Proc. Roy. Soc. (London) A, **238**, 154 (1956).
5. G. B. Butler, R. L. J. Bunch, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3120 (1949).
6. G. B. Butler, F. L. Ingley, там же, **73**, 894 (1951).
7. G. B. Butler, R. L. Goette, там же, **74**, 1939 (1952).
8. G. B. Butler, R. L. Goette, там же, **76**, 2418 (1954).
9. G. B. Butler, R. L. Bunch, F. L. Ingley, там же, **74**, 2543 (1952).
10. G. B. Butler, R. L. J. Angelo, там же, **78**, 4797 (1956).
11. G. B. Butler, R. L. J. Angelo, там же, **79**, 3128 (1957).
12. G. B. Butler, R. A. L. Johnson, там же, **76**, 713 (1954).
13. G. B. Butler, A. Crawshaw, M. L. Miller, там же, **80**, 3615 (1958).
14. Г. Б. Батлер, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, секция I, стр. 74, 1960.
15. H. Staudinger, W. Heuer, Ber., **67**, 1159 (1934).
16. C. S. Marvel, R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5771 (1957).
17. C. S. Marvel, R. D. Vest, там же, **81**, 984 (1959).
18. N. Grassi, J. C. McNeill, J. Polymer Sci., **27**, 207 (1958).
19. C. S. Marvel, I. K. Stille, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1740 (1958).
20. I. K. Stille, Chem. Revs., **58**, 541 (1958).
21. Марвел, Химия и технология полимеров, 1960, № 7–8, 134.

22. Англ. пат. 776326, С. А., 51, 15178 (1957).
23. Бельг. пат. 551851, Phillips Petroleum Co (E. V. A), 1957.
24. C. S. Marvel, M. E. Garrison, J. Am. Chem. Soc., 81, 4737 (1959).
25. Ам. пат. 2341948, С. А., 39, 4528 (1945).
26. Ам. пат. 2351786, С. А., 38, 4725 (1944).
27. Ам. пат. 2372419, С. А., 28, 5336 (1944).
28. C. S. Marvel, P. E. Kiner, E. D. Vessel, J. Am. Chem. Soc., 81, 4694 (1959).
29. J. F. Jones, J. Polymer Sci., 33, 513 (1958).
30. J. F. Jones, там же, 33, 7 (1958).
31. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖОХ, 30, 697 (1960).
32. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Авт. свид. СССР, 126264, 1959.
33. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, М. Г. Восканян, Высокомол. соед., 1, 314 (1960).
34. С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, ЖОХ, 30, 2431 (1960).
35. И. А. Арбузова, К. Султанов, Высокомол. соед., 2, 1077 (1960).
36. И. А. Арбузова, Р. Р. Костиков, Л. Н. Пропп, Высокомол. соед., 2, 1402 (1960).
37. И. А. Арбузова, Е. Н. Ростовский, Международный симпозиум по макро-мол. химии, доклады и автореф. Секция I, стр. 125, 1960.
38. Е. Н. Ростовский, А. Н. Барнинова, Высокомол. соед., 1, 1707 (1959).
39. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, Высокомол. соед., 2, 1586 (1960).
40. И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, там же, 1, 455 (1959).
41. A. Crawshaw, G. B. Butler, J. Am. Chem. Soc., 80, 5464 (1958).
42. J. F. Jones, J. Polymer Sci., 33, 15 (1958).
43. Англ. пат. 532022, С. А., 36, 590 (1942).
44. Ам. пат. 2652004, С. А., 47, 12071 (1953).
45. С. Е. Бреслер, М. М. Котон, А. Г. Осминская, А. Г. Полов, М. Н. Са-вицкая, Высокомол. соед., 1, 1070 (1959).
46. Л. Гиндин, С. Медведев, Е. Фишер, ЖОХ, 19, 1694 (1946).
47. E. R. Blount, Br. Ostberg, J. Polymer Sci., 1, 230 (1946).
48. C. G. Cohen, Br. Ostberg, D. B. Sparrow, E. R. Blount, там же, 3, 264 (1948).
49. G. M. Bristow, Trans. Faraday Soc., 54, 1064 (1958).
50. G. B. Butler, A. Crawshaw, M. D. Barnett, J. Am. Chem. Soc., 81, 5946 (1959).
51. Г. С. Колесников, С. Л. Давыдова, Т. И. Ермолаева, Высокомол. соед., 1, 1493 (1959).
52. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, С. С. Дянков, Труды Всесоюзного совещания по химии и практич. применению кремнийорг. соед., Ленинград, 1958, вып. 2, стр. 118.
53. В. Я. Богомольный, Высокомол. соед., 1, 1469 (1959).
54. D. Mikulasova, A. Hrivik, Chem. Zvesti, 11, 641 (1957).

Институт элементоорганических  
соединений  
АН СССР