

УДК 541.6 : 541.315.2

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

В. В. Америк и Б. А. Кренцель

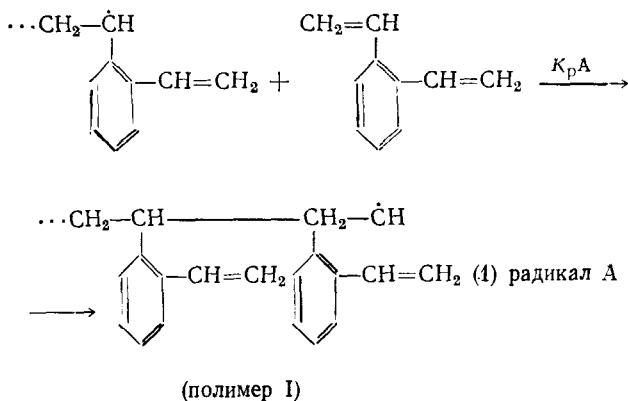
Развитие процессов линейной и стереоспецифической полимеризации, позволивших значительно расширить круг полимеризующихся соединений и открывших новые возможности в регулировании роста макромолекул, вызвало естественный интерес к полимеризации бифункциональных мономеров. В полимеризации этих мономеров открыт ряд новых закономерностей, имеющих научное и практическое значение.

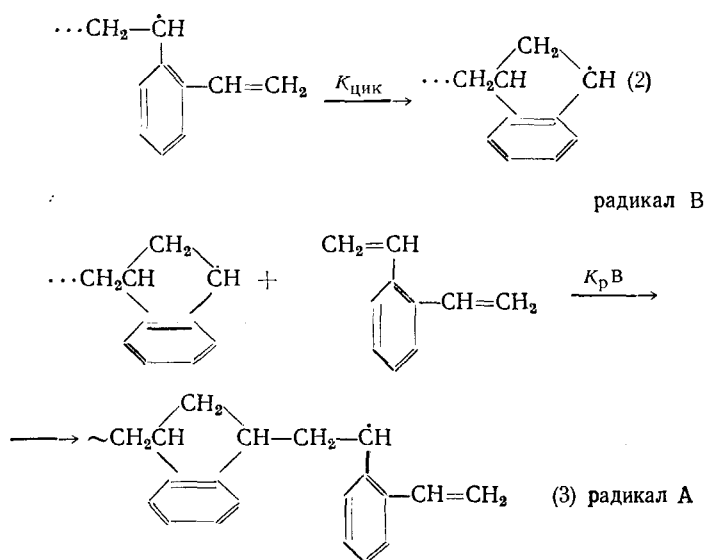
Известно, что при полимеризации простейшего симметричного бифункционального мономера — бутадиена возможно 1—2- или 1—4-присоединение. Желаемую структуру полимерной цепи можно получить, используя определенный тип катализатора.

В случае полимеризации бифункциональных соединений, у которых пара углерод-углеродных двойных связей обладает различной электронной плотностью, влияние типа катализатора (катионный, анионный) и растворителя проявляется в еще большей степени.

Если в качестве мономера используется бифункциональное соединение, содержащее гетероатом у одной из двойных связей, то структура образующегося полимера зависит не только от природы применяемого катализатора и растворителя, но также и от температуры полимеризации. Несмотря на ряд исследований, опубликованных в мировой периодической печати, эти вопросы выяснены еще далеко не полностью.

Полимеризация бифункциональных соединений, содержащих две двойные связи в орто-положении, изучалась на примере орто-дивинилбензола<sup>1</sup>. Этот мономер полимеризовался по радикальному механизму (инициатор —  $\alpha\alpha'$ -азобисизобутиронитрил) в растворе бензола. Полученный растворимый полимер содержал еще двойные связи, что подтверждалось их спектрами и бромированием в четыреххлористом угле-роде. Поэтому можно предположить следующие три реакции роста полимерной цепи:





Молярная доля мономерных единиц, содержащих непрореагировавшие винильные группы, определяется следующим уравнением:

$$-\frac{dm}{dM} = \frac{2[M]}{2(M) + r_c} r_c = \frac{K_{\text{цик}}}{K_{\text{рА}}}$$

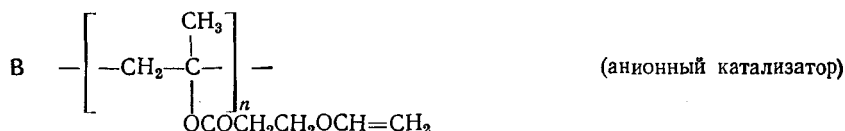
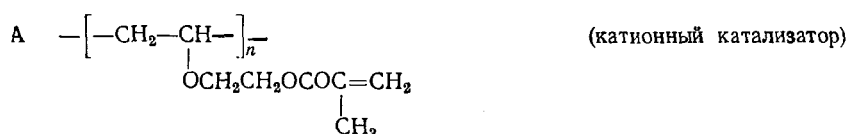
где  $[M]$  — концентрация мономера в моль/л,  $m$  — концентрация полимера I.

Из этого уравнения очевидно, что содержание мономерных единиц, имеющих непрореагировавшие винильные группы, зависит от начальной концентрации мономера, так как  $r_c = \text{const}$ .

Если в полимере содержится одна винильная группа на мономерную единицу, то содержание полимера I принимается за 100%. Однако оно обычно всегда ниже 100% и колеблется от 30 до 90% в зависимости от условий полимеризации. Содержание мономерных единиц с винильными группами уменьшается при понижении концентрации мономера в исходной смеси и повышении температуры полимеризации, так как создаются благоприятные условия для реакции циклизации (2). Этот факт объясняется различной энергией активации для бимолекулярной реакции роста полимерной цепи (1) и внутримолекулярной реакции циклизации (2). Присоединение *о*-дивинилбензола в реакции роста имеет такую же природу, как у стирола. Растущий радикал А имеет несколько большую энергию сопряжения, чем радикал стирола, а циклический радикал В обладает гораздо меньшей энергией сопряжения. Следовательно, для внутримолекулярной реакции циклизации необходима большая энергия активации, чем для присоединения мономера. Поэтому термическая полимеризация *о*-дивинилбензола приводит к образованию линейного полимера, содержащего пятичленные циклы. Реакция роста цепи протекает, в основном, по уравнению (2).

Были синтезированы<sup>2</sup> различные бифункциональные мономеры, содержащие две или более двойных углерод-углеродных связей, которые сильно отличаются по их тенденции образовывать растущие ионы или свободные радикалы в зависимости от способа иницирования реакции. Виниловые эфиры фенолов, содержащие ненасыщенную боковую связь,

$\text{CH}_2=\text{CHOCCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$ , где R — фенил, аллилфенил, металлилфенил, 2-аллил-4-хлорфенил, 2-кротил, подвергались низкотемпературной полимеризации в присутствии трехфтористого бора. Получены линейные полимеры, ИК спектры которых подтверждают, что винилоксигруппа включается в реакцию полимеризации. Это объясняется большей плотностью электронов на винилокси-связи и большей ее реакционной способностью по сравнению с аллильной функциональной группой. Безуспешная попытка подвергнуть полимеризации полученные олигомеры по аллильной двойной связи с применением радикальных инициаторов объясняется так называемым деградиационным механизмом передачи цепи<sup>3</sup>. В результате образуется радикал, который сильно стабилизирован за счет делокализации неспаренного электрона. При полимеризации  $\beta$ -винилоксиэтилметакрилата с катионными и анионными катализаторами были получены полимеры различной структуры.  $\beta$ -Винилоксиэтилметакрилат  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  содержит два типа двойных связей — электроноизбыточная винилокси двойная связь и электронодефицитная метакрилатная двойная связь<sup>4</sup>. Рост цепи при полимеризации  $\beta$ -винилоксиэтилметакрилата происходит различно с катионными и анионными катализаторами, давая полимеры структуры А и В соответственно



В литературе описана<sup>5</sup> полимеризация  $\beta$ -винилоксиэтилметакрилата на четыреххлористом олове. Полимеризацию проводили при  $0^\circ$  в растворе четыреххлористого углерода. В ИК спектрах полимера полоса  $1780 \text{ см}^{-1}$ , характерная для винилоксигруппы, полностью исчезает, а полосы  $1000-1650 \text{ см}^{-1}$ , характерные для метакрилатной двойной связи, остаются. Следовательно, полученный полимер имеет структуру А. При полимеризации  $\beta$ -винилоксиэтилметакрилата на катализаторе Циглера при  $-20^\circ$  получается полимер структуры В, который растворим в бензоле. Полимеризация на том же катализаторе при  $+25^\circ$  дает уже смесь полимеров структуры А и В (см. табл. 1).

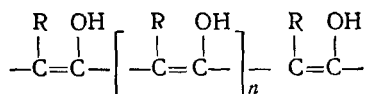
ТАБЛИЦА 1

Полимеризация  $\beta$ -винилоксиэтилметакрилата на различных катализаторах

Катализатор	Растворитель	Температура, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %
$\text{SnCl}_4$	$\text{CCl}_4$	$-20$	90А
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$-20$	13В
$\text{Al/Ti } 1,2:1$			
$\text{TiCl}_4 + \text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	$+25$	12А
$\text{Al/Ti } 1,2:1$			2В
Li три- <i>n</i> -бутиламин	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$	$-25$	30В
Триэтилбор	$\text{C}_6\text{H}_6$	25	12А



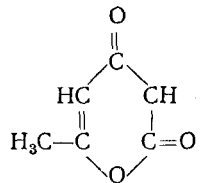
Если R и R' — атомы водорода, то  $\alpha$ -кетенная структура находится в равновесии с енольной структурой:



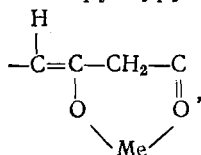
Следует отметить, что в большинстве случаев при полимеризации кетена были выделены только низкомолекулярные продукты (см. табл. 2).

Продукты полимеризации кетена

ТАБЛИЦА 2

Условия полимеризации	Полученные продукты	Ссылки на литературу
0—50° без катализатора	$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH} & \rightleftharpoons & \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\   \quad   & &   \quad   \\ \text{O}-\text{CO} & & \text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	6
70—120°, катализатор — пиридин		7
—78° в растворе ацетона	(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	8

Натта с сотрудниками<sup>9</sup> при попытке полимеризовать кетен с катализаторами Фриделя—Крафтса (ZnCl<sub>2</sub>; AlCl<sub>3</sub>) и металлоорганическими катализаторами (триэтилалюминий и бутиллитий, *n*-дибутилцинк) получили соединения, имеющие структуру хелатного типа:



где Me — металл. При этом наблюдалась низкая конверсия в результате дезактивации катализатора.

Отсутствие водородных атомов в мономере предотвращает образование хелатных структур. Еще Штаудингер<sup>7,10</sup> наблюдал полимеризацию диметилкетена в присутствии триметиламина как катализатора при —80°. Полимер не имел регулярной химической структуры и в интервале температур 100—200° полностью превращался в мономер. Используя некоторые типы катализаторов, удалось получить полимеры диметилкетена, имеющие регулярную структуру<sup>9,11</sup>. В качестве катализаторов применялись:

1. Кислотные катализаторы, которые в большинстве случаев действуют по катионному механизму, имеющие формулу: AlX<sub>*n*</sub>R<sub>3-*n*</sub>, где X — галогид, R — алкильный или арильный радикал; *n* = 1—3.

2. Катализаторы анионного типа, содержащие металлы небольшого ионного радиуса и обладающие электроотрицательностью не выше 1,6, Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; Be(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; LiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и др. (см. табл. 3).

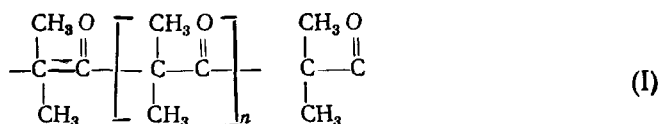
ТАБЛИЦА 3

Полимеризация диметилкетена в присутствии различных катализаторов при  $-78^\circ$ 

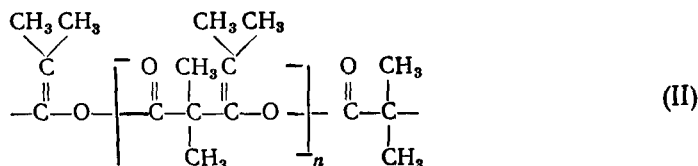
Катализатор	Растворитель	Конверсия, %	Время, мин.	Структура полимера		
				поликетон	полиэфир	поли- ацеталь
$\text{AlBr}_3^* (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	толуол	18	360	+		
$\text{AlBr}_3$	эфир	22	1800	+		
Na-нафталин	толуол	32	1440		+	
Na-нафталин	диметилформамид	55	1440			+
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$	толуол	100	10			+
Na-нафталин	толуол	93	3			+
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	тетрагидрофуран	86	12			+
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	толуол	18	1440		+	
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	толуол	8	1440		+	
$\text{BrMgC}_2\text{H}_5$	толуол	15	1440	+	+	
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	10	1440		+	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	толуол	35	1440		+	+

\* Полимеризацию проводили при  $-50^\circ$ .

В случае использования катализаторов первой группы полимеризация диметилкетена при низкой температуре приводит к получению белого полимера с содержанием кристаллической структуры 60—80%. Полимер растворим только в сильно полярных высококипящих растворителях; температура плавления близка к  $250^\circ$ . Термически стабилен до  $300^\circ$  и в этих температурных пределах не деполимеризуется до мономера. Интенсивные полосы поглощения в области  $5,9 \mu$  в ИК спектрах и в области  $259 \text{ м}\mu$  в УФ спектрах указывают на присутствие в полимере карбонильных групп, что позволяет предположить  $\alpha$ -кетенную структуру:



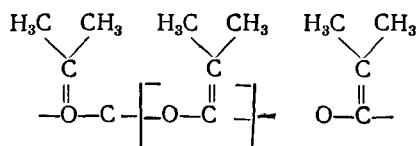
Химическая структура полимера диметилкетена (II), полученного в присутствии катализаторов второй группы, резко отличается от структуры полимера (I). ИК и УФ спектры подтверждают полиэфирную структуру, так как ослаблена полоса поглощения карбонильных групп, а наблюдается полоса поглощения в области  $5,74 \mu$ , характерная для эфирных групп:



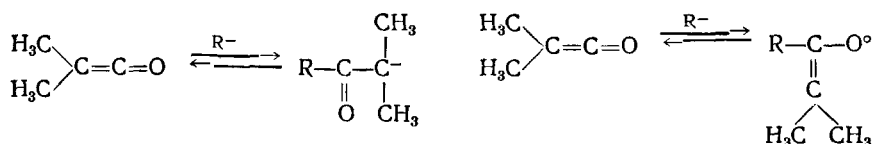
Структура полимеров (I) и (II) подтверждена также и химическим путем.

Полимеры диметилкетена, которые преимущественно имеют полиацетальную структуру, получены<sup>11, 12</sup> в результате полимеризации с анионными катализаторами ( $\text{LiC}_4\text{H}_9$ ,  $\text{LiOC}_4\text{H}_9$ , Na-нафталин,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ). Следует отметить влияние полярности растворителя на структуру получаемого полимера<sup>12</sup>. При полимеризации диметилкетена на катализа-

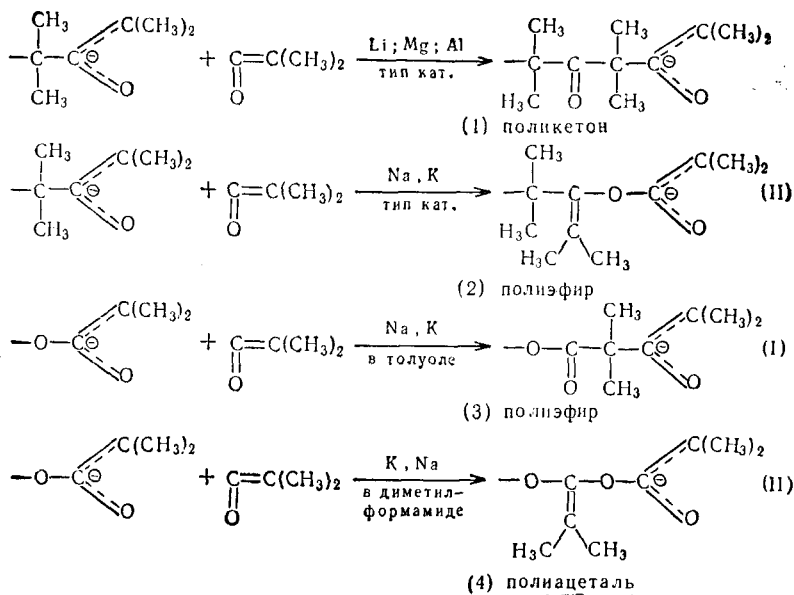
торе — комплекс натрий-нафталин в растворе толуола получены полимеры полиэфирной структуры. Замена толуола  $\epsilon=2,379$  на диметилформамид  $\epsilon^*=35,0$  приводит к получению полимера полиацетальной структуры. В ИК спектрах этих полимеров проявляется полоса, характерная для углерод-углеродных двойных связей, а продукты кислотного алкоголиза и гидрогенолиза в присутствии  $\text{LiAlH}_4$  указывают на наличие ацетальных связей:



Для объяснения различных направлений реакции полимеризации диметилкетена можно предположить следующую схему инициирования и роста полимерной цепи<sup>11, 13, 14</sup>:



В стадии роста цепи можно предположить следующие четыре типа реакции:



Движущими силами реакции кетенов с нуклеофильными реагентами является электростатическое взаимодействие поляризованной кетеной молекулы с электроноизбыточными центрами<sup>15</sup>. Анион (I) обычно реагирует со следующей молекулой диметилкетена через более электроотрицательный атом кислорода по уравнению (2). Эфирный ион (II) благодаря влиянию атома кислорода легче реагирует со следующей

\*  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная растворителя.

мономерной молекулой через карбанионную структуру по уравнению (3). Возможна также одновременно полимеризация по уравнению (2) и (3) с катализаторами, включающими ионы натрия и калия, в растворе толуола, что приводит к образованию полиэфиров. Полиацетали получают (уравнение 4) преимущественно в полярных растворителях, таких как диметилформамид, триэтиламин, которые стабилизируют енольную структуру (II) сольватацией. В работе японских авторов<sup>14</sup> приводятся данные по полимеризации диметилкетена на третичных алифатических аминах. Более подробное изучение показало<sup>16</sup>, что активность третичных аминов определяется их константой диссоциации, с увеличением которой растет каталитическая активность амина. Возрастание полярности растворителя приводит к повышению содержания полиацетальной структуры в полимере (см. табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Влияние природы растворителя на полимеризацию диметилкетена —40°,  
растворитель 50 мл (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N 0,4 об. %

Растворитель	Диметилкетен. мл	Время реакции, мин.	Выход полимера, %	$\frac{D_{5,85}^*}{D_{5,66}}$
Циклогексанон	10	30	70	4,7
Ацетон	10	15	65	11,7
Диэтилкетон	10	15	65	9,0
Ацетонитрил	10	15	83	6,3
Диэтиловый эфир	10	15	4	(а)
Диметилформамид (б)	10	15	100	5,3

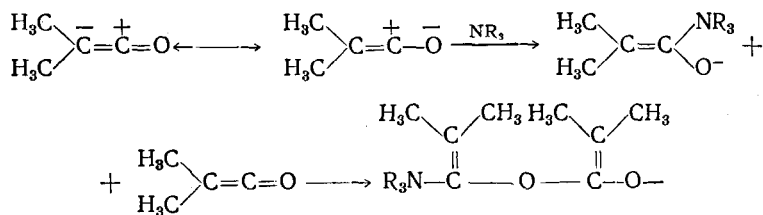
\*  $D_{5,85\mu}$  — интенсивность полосы поглощения, характеризующей полиацетальную структуру.

$D_{5,66\mu}$  — интенсивность полосы поглощения, характеризующей изолированные полиэфирные связи.

(а) — получена смесь полиэфирной и полиацетальной структур.

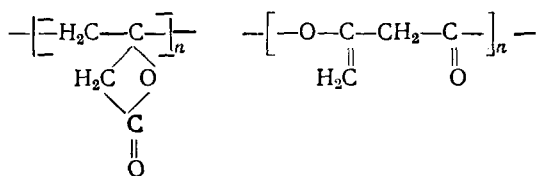
(б) — без катализатора.

При полимеризации диметилкетена в толуоле также образуется значительное количество полимера полиацетальной структуры, что является исключением из общего правила влияния полярности растворителя на структуру полимера. Интересно отметить, что диметилкетен полимеризуется без катализатора в растворе диметилформамида. По-видимому, основность диметилформамида достаточно велика, чтобы инициировать полимеризацию диметилкетена в отсутствие какого-либо другого катализатора. В любом случае увеличение температуры приводит к уменьшению доли полиацетальной структуры в образующемся полимере. Предполагаемый механизм полимеризации при использовании в качестве катализаторов ряда аминов следующий: первая ступень — это нуклеофильные атаки оснований на карбонильную группу:



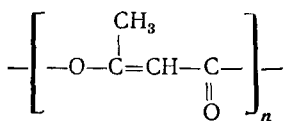
Менее подробно изучена полимеризация дикетена и структура образующегося полимера в зависимости от условий полимеризации. Можно представить следующие четыре структуры полимерных молекул<sup>17, 18</sup>:



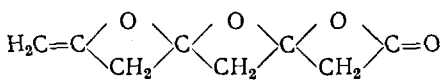


(I)

(II)



(III)

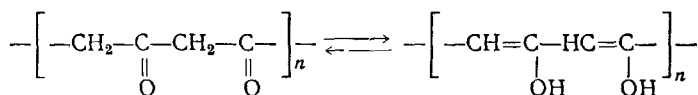


(IV)

Известно, что дикетен полимеризуется при комнатной температуре, давая димер.

Сравнительно недавно<sup>19</sup> получен полимер дикетена в присутствии катализатора  $\text{HgCl}_2$ . Молекулярный вес полимера  $\sim 1630$ . Полимер дикетена имеет полиэфирную структуру (II). Полимеризация дикетена в присутствии  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  приводит также к образованию полимера полиэфирной структуры<sup>20</sup>.

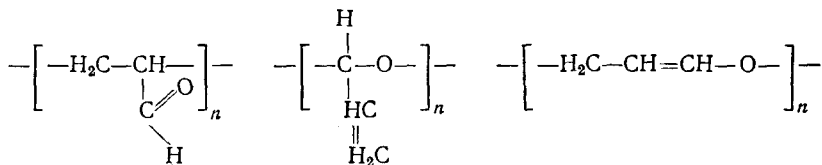
При полимеризации дикетена на  $\text{BF}_3$  был получен<sup>21, 22</sup> аморфный полимер, структура которого отличается от предполагаемых ранее структур. Молекулярный вес этого полимера сравнительно небольшой (2080) и ИК спектры подтверждают  $\beta$ -дикетонную структуру:



В растворе этиленгликоля кетонная форма полимера находится в равновесии с енольной формой. Эту структуру полимера подтверждает и продукт реакции полимерной молекулы с фенилгидразином. ИК спектр этого полимера имеет полосу в области  $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ , которая характерна для группировки  $\text{—C=C—C=N—}$ .

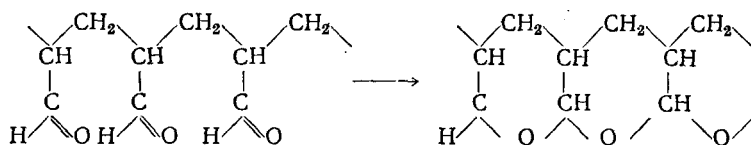
Кетен трудно полимеризуется в этих условиях, однако применение бензонитрила как катализатора позволило получить полимер  $\beta$ -дикетонной структуры<sup>22</sup>.

В отличие от диметилкетена в молекуле акролеина две двойные связи — углерод-углеродная и углерод-кислородная сопряжены. В реакции Дильса—Альдера акролеин играет роль диена<sup>23, 24</sup>, что дает основание предположить образование полимеров следующих структур:



Исследование полимеризации акролеина и изучение свойств полученных полимеров было осуществлено рядом авторов<sup>25, 26, 27</sup>. Катионная полимеризация акролеина на  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , эфирах  $\text{BF}_3$  в различных растворителях ( $0\text{—}30^\circ$ ) приводит к получению растворимых полимеров с реакционноспособными альдегидными группами (15—20%).

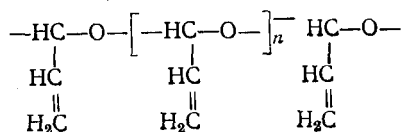
Полимеризацию акролеина с газообразным трехфтористым бором и различными добавками в интервале  $0-80^\circ$  исследовал Котон с сотрудниками<sup>28</sup>. Был получен стеклообразный полимер, который не содержал свободных альдегидных групп. По-видимому, альдегидная группа активно участвует в реакции полимеризации. Полимер не растворим в органических растворителях, но легко растворяется в серной кислоте. Можно утверждать, что полимеризация протекает по схеме «голова к хвосту», и при этом все альдегидные группы располагаются по одну сторону цепи, что способствует циклизации по  $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ -группе.



На образование полимера циклической структуры указывает высокая термическая стабильность полимера. Наличие же четкой температуры плавления подтверждает отсутствие сшитых структур. При полимеризации в разбавленных растворах циклизация не идет.

В положении 1—4 акролеин полимеризуется в присутствии металлического натрия в кипящем бензоле<sup>29</sup>. Образующийся полимер содержит 5 мол. % альдегидных групп и от 10 до 15% двойных связей.

Данные ИК спектров и ЯМР подтверждают следующую структуру полимера  $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}]_n$ . Анионная полимеризация акролеина в интервале от  $+25$  до  $-78^\circ$  в присутствии различных катализаторов (см. табл. 5) приводит к образованию полимеров, в ИК спектрах которых значительно ослаблена или совсем отсутствует полоса поглощения карбонильной группы ( $5,85 \mu$ )<sup>30</sup>. Количество двойных связей  $-\text{C}=\text{C}-$ , определенное путем гидрирования раствора полимера в ледяной уксусной кислоте, составляет 50—70%. Альдегидные группы в полимере идентифицировались путем обработки его фенилгидразином с последующим определением азота. Содержание альдегидных групп в полиакролеине, полученном с анионными катализаторами, колеблется от 1 до 9%. Природа растворителя влияет не только на скорость полимеризации, но и на химическую структуру образующегося полимера. Причем с понижением температуры полимеризации и увеличением полярности растворителя уменьшается количество свободных карбонильных групп в полимере. Полимер имеет полиацетальную структуру:



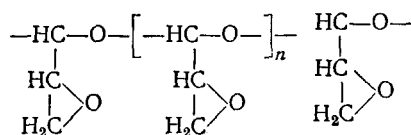
Молекула глицидилового альдегида, так же как и молекула акролеина, имеет реакционноспособную карбонильную группу, но место винильной группы занимает гетероцикл, который может быть рассмотрен как одна из функциональных групп. Глицидиловый альдегид легко полимеризуется с катализаторами различного типа<sup>20</sup>. Так, в присутствии

ТАБЛИЦА 5

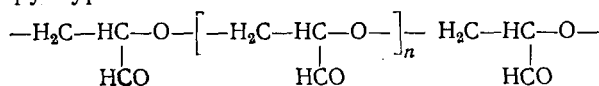
## Полимеризация акролеина

Растворитель	Количество раствори- теля, мл	Акролеин, мл	Катализатор	Количество катализа- тора, % мол. %	Время, мин.	Темпера- тура, °С	Выход по- лимера, %
Петролейный эфир	25	5	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	0,5	300	$-20 \div 30$	—
Толуол	25	5	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	1,0	780	$-20 \div -30$	16
Толуол	30	5	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	1,0	600	комн.	91
Толуол	25	5	фенил MgBr	4,5	60	комн.	следы
Диэтиловый эфир	30	5	третил Na	0,5	180	$-20$	36
Диэтиловый эфир	25	5	$\text{CH}_3\text{ONa}$	1,0	240	$-30$	46
Метилаль	45	5	К-бензофенон	0,5	150	$-30$	33
Тетрагидрофуран	25	5	Na-нафталин	0,5	840	$-78$	5
То же	45	5	Na-нафталин	0,5	285	$-50$	79
» »	145	5	Na-нафталин	1,0	240	$-50 \div 60$	66
» »	50	5	К-бензофенон	0,5	150	$-50 \div 60$	55
» »	30	5	третил Na	1,0	180	$-30 \div -40$	93
» »	25	5	$\text{CH}_3\text{ONa}$	1,0	150	$-40$	—
» »	25	5	амид Na	1,0	180	$-40$	54
» »	45	5	Na	1,0	225	$-50$	48
» »	15	5	Пиперидин	1,0	105	0	40
» »	20	5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	2,0	480	комн.	следы
Глицольдиметилловый эфир	20	5	Na-нафталин	1,0	120	$-40$	86
Ацетонитрил	40	5	$\text{CH}_3\text{ONa}$	1,0	25	$-35$	48
Метилацетат	30	5	$\text{CH}_3\text{ONa}$	1,0	120	$-40 \div 50$	65
Без растворителя	—	15	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	5,0	1440	комн.	30

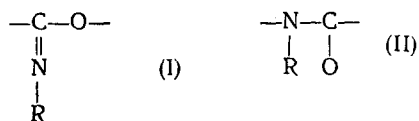
триэтилалюминия при  $-78^\circ$  образуется полимер полиацетальной структуры:



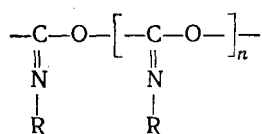
При полимеризации же с  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  получается полимер полиэпоксидной структуры:



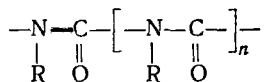
Известно, что изоцианаты в присутствии оснований — триэтиламина, пиридина — дают димеры и тримеры<sup>31</sup>. При стереоспецифической полимеризации изоцианатов возможны две основные структуры полимера:



Регулярное раскрытие карбонильной двойной связи дает макромолекулу полиацетальной структуры:



а регулярное раскрытие углерод-азотной двойной связи — амидную структуру:



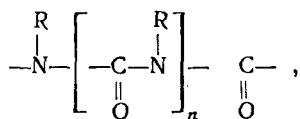
Полимеры фенил- и бутилизотиоцианатов были получены Натта с сотрудниками при низкотемпературной полимеризации<sup>32, 33</sup>. В присутствии катализаторов катионного типа образовывались лишь следы полимера, напротив, при использовании соответствующих анионных катализаторов образуются кристаллические полимеры *n*-фенил- и бутилизотиоцианатов (см. табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Полимеризация *n*-фенил- и бутилизотиоцианатов

Изоцианат	Катализатор	Растворитель	Температура, °C	Конверсия, %
Фенил-	AlBr <sub>3</sub> в гептане	толуол	—60	следы
Бутил-		толуол	—78	—
Фенил-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li в бензоле	CS <sub>2</sub>	—78	34,5
Бутил-		CS <sub>2</sub>	—78	76,0
Фенил-		толуол	—78	45
Бутил-	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Li	толуол	—78	43

Присутствие в ИК спектрах полимеров интенсивной полосы, характерной для дизамещенных амидов, дает возможность предположить полиамидную структуру полимера



где R — фенил или бутил. Полимеры полиацетальной или смешанной структуры не были получены.

Анализ приведенных данных по полимеризации бифункциональных мономеров позволяет сделать следующие общие заключения:

1. При полимеризации бифункционального соединения, содержащего двойные связи с различной электронной плотностью, структура образующегося полимера в значительной степени определяется выбором катализатора (анионный или катионный).

2. Рост полимерной цепи определяется не только реакционной способностью каждой связи, но и полярным эффектом. Например, в случае полимеризации диметилкетена наблюдается образование полиэфирной структуры, т. е. сильно выражена тенденция чередующейся полимеризации по углерод-углеродной и карбонильной двойной связи. В результате образуется своеобразный сополимер.

3. Снижение температуры полимеризации мономеров, содержащих углерод-углеродные и карбонильные двойные связи, приводит к повышению удельного веса в полимере полиацетальной структуры.

По-видимому, структура полимера определяется термодинамикой процесса.

При снижении температуры становится возможной полимеризация с меньшим тепловым эффектом, т. е. возможно образование полимера смешанной и полиацетальной структуры.

4. Полярность растворителя влияет не только на скорость процесса полимеризации, но и определяет структуру полимерной цепи. Крайним случаем является диметилформамид, полимеризация диметилкетена в котором протекает без катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Cheyi Aso, Takanaki Nawata, *Makrom. Chem.*, **56**, 1 (1963).
2. G. B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 482 (1955).
3. R. C. Laible, *Chem. Revs.*, **58**, 807 (1958).
4. J. Lal, E. F. Devlin, G. S. Trick, *J. Polymer Sci.*, **44**, 523 (1960).
5. H. G. Haas, M. S. Simon, Там же, **17**, 421 (1953).
6. F. Chick, N. Wilsmoke, *J. Chem. Soc.*, **93—94**, 946 (1908).
7. H. Staudinger, *Helv. Chim. Acta*, **8**, 306 (1925).
8. Ch. D. Hurd, A. D. Sweet, Ch. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 335 (1933).
9. G. Natta, G. Mazzanti, G. Pregaglia, *Makrom. Chem.*, **44—46**, 537 (1961).
10. H. Staudinger, H. Scheneider, P. Schotz, *Helv. Chim. Acta*, **6**, 291 (1923).
11. Yoya Jamasito, Sadaeki Nunomoto, *Makrom. Chem.*, **58**, 244 (1962).
12. G. Natta, G. Mazzanti, *Makrom. Chem.*, **51**, 148 (1962).
13. R. H. Hasek, R. D. Clark, E. U. Elam, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **27**, 60 (1962).
14. Yoya Jamasito, Sadayashi Miuso, *Makrom. Chem.*, **68**, 31 (1963).
15. A. Brångstoröm, *Arkiv kemi*, **6**, 155 (1953); **7**, 81 (1954); **13**, 51 (1958).
16. G. Pregaglia, M. Binagli, M. Cambini, *Makrom. Chem.*, **67**, 10 (1963).
17. E. A. Miller, Jr. I. Koch, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1890 (1948).
18. D. H. Whiffen, H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 1005.
19. I. Furukawa, T. Saegusa, *Makrom. Chem.*, **39**, 243 (1960).
20. I. Furukawa, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, 1961 г., секция IV.
21. Ryohei Oda, Sumao Munemiya, Masaysa Akano, *Makrom. Chem.*, **43**, 149 (1961).
22. R. Oda, S. Munemiya, *J. Org. Chem.*, **26**, 2178 (1961).
23. C. W. Smith, D. G. Norton, S. A. Ballard, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5274 (1951).
24. R. Longley, W. Emerson, Там же, **72**, 3079 (1950).
25. R. Schulz, *Angew. Chem.*, **69**, 153 (1957).
26. R. Schulz, *Makrom. Chem.*, **17**, 62 (1955).
27. R. Schulz, *Kunststoffe Plastics*, **6**, 32 (1959).
28. И. А. Андреева, М. М. Котон, *Высокомол. соед.*, **4**, 528 (1962).
29. И. А. Андреева, М. М. Котон, Там же, **4**, 1537 (1962).
30. R. Schulz, P. Wolfram, *Makrom. Chem.*, **60**, 139 (1963).
31. H. Shape, *J. Chem. Soc.*, **49**, 254 (1886).
32. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 866 (1960).
33. G. Natta, I. Dipietro, M. Cambini, *Makrom. Chem.*, **56**, 200 (1962).

Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР