

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1962

Том IV

№ 6

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА

I. СИНТЕЗ ПОЛИ-*n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

*З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков*

Ранее [1] нами были описаны способы получения стереорегулярных изомеров полиметилметакрилата (ПММА). Настоящая работа посвящена получению стереоизомерных поли-*n*-бутилметакрилатов (ПБМА). В работе [2] упомянуто, что при полимеризации дисперсией лития или бутиллитием в углеводородных растворителях трет.бутилметакрилата образуется кристаллический полимер; при полимеризации других изомеров, в том числе *n*-бутилметакрилата, образуются аморфные полимеры. Никаких данных о стереорегулярности образующихся полимеров в статье не приводится.

Экспериментальная часть

*n*-Бутилметакрилат очищали от стабилизатора обработкой 5%-ным раствором щелочи, промывали водой, сушили безводным сульфатом магния и гидридом кальция в перегоняли (т. кип. 62°/13 мм).

Толуол, гексан, диэтиловый эфир, жидкий аммиак, тетрагидрофуран (ТГФ) очищали обычными способами [1].

Бутиллитий готовили в среде гексана по методике Гильмана [3]. Синий раствор металлического лития в жидким аммиаке готовили непосредственно в реакционной колбе добавлением металлического лития в жидккий аммиак.  $\alpha$ -Натрийнафталин в ТГФ получали по методике Шварца [4]. Полимеризацию в среде толуола бутиллитием проводили в двухкамерной ампуле с перегородкой. В большую емкость перегоняли в вакууме мономер и толуол, в меньшую вливали раствор катализатора. Смешение растворов производили при температуре полимеризации. До заполнения ампулы прогревали при 250° в вакууме в течение 2 час. Полимеризацию в других растворителях проводили в атмосфере сухого азота в трехгорлой колбе с мешалкой (описание см. в работе [1]). Температуру криостата поддерживали при —50°. Полимер из реакционного раствора высаживали метиловым спиртом, промывали водой и сушили. Полимер, полученный в растворе в жидким аммиаке, после отгонки аммиака отмывали от щелочи метиловым спиртом и водой.

Исследование свойств и структуры полученных полимеров проводили: 1) методом оптической анизотропии растворов и фотоэластического эффекта в пленках под руководством В. Н. Цветкова; 2) методом диэлектрических потерь, дипольных моментов и плотностей полимеров под руководством Г. П. Михайлова; 3) при помощи ядерного магнитного резонанса (ЯМР) высокого разрешения и ИК спектров под руководством М. В. Волькенштейна. Результаты этих исследований будут опубликованы авторами.

Молекулярные веса полимеров рассчитывались нами по характеристической вязкости в бензоле с использованием зависимости между молекулярным весом и характеристической вязкостью, приведенной в работе Цветкова [5]. На основании результатов для ПММА [6] принято, что и в случае ПБМА микроструктура полимера также не влияет на величину коэффициентов в уравнении для определения величины молекулярного веса. Основные результаты приведены в таблице.

Обсуждение экспериментальных данных

При полимеризации бутилметакрилата (БМА) в толуоле при —50° бутиллитием образуются с хорошими выходами полимеры более высокого молекулярного веса, чем при полимеризации метилметакрилата (ММА) [7]. При концентрации мономера и катализатора 1,0 и 0,004—0,005 моль/л

и глубине полимеризации около 90% молекулярные веса ПБМА и ПММА составляют  $6 \cdot 10^6$  и  $0,6 \cdot 10^6$ , соответственно. Как и в случае ПММА, молекулярные веса полимеров возрастают с глубиной полимеризации (опыты 23, 8 и 21).

В отличие от ММА при полимеризации БМА длительная выдержка реакционной смеси (48 час.) после завершения реакции полимеризации не приводит к увеличению молекулярного веса полимеров (опыты 21, 43 и 33, 114). По-видимому, из-за высокого молекулярного веса образующегося полимера и низкой концентрации активных центров к концу процесса реакция последних с другими макромолекулами по  $C = O$ -связи не имеет существенного значения.

Кинетические измерения полимеризации БМА показали, что отношение константы скорости реакции роста цепи к таковой реакции зарождения цепи ( $k_2/k_1$ ) более одного порядка выше, чем для случая ММА\*. Это обстоятельство обусловливает образование ПБМА более высокомолекулярного веса по сравнению с ПММА.

При полимеризации в растворе в гексане образующийся полимер частично выпадает в виде мелкого осадка. Первые полимеры, полученные в растворе в толуоле, гексане и диэтиловом эфире, имеют одинаковое строение, отличное от строения вторых полимеров, полученных действием металлического лития в жидким аммиаке и  $\alpha$ -натрийнафталина в ТГФ\*\*. Спектры ЯМР, определенные на приборе высокого разрешения для первых трех полимеров, отличаются от спектров вторых полимеров. Вследствие наличия бутильного радикала спектры имеют сложный характер. По аналогии с ПММА, спектры первых полимеров соответствуют изотактической структуре, а спектры вторых полимеров — синдиотактической структуре.

ИК-спектры первых полимеров отличаются от спектров вторых полимеров меньшим числом полос поглощения в области  $1900-600\text{ см}^{-1}$ . Температура стеклования, определенная двумя независимыми методами, оказалась равной для первых —  $15 - 14^\circ$ , для вторых  $30$  и  $33^\circ$ . Такое же примерно различие значений ( $\Delta t = 50 - 55^\circ$ ) установлено для изотактического и атактического ПММА. Существует также различие между первыми и вторыми полимерами по величине эффективного дипольного момента ( $\mu$  полимера).

Для указанных выше двух видов ПБМА оптическая анизотропия ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ) различается в 7 раз (см. таблицу). В случае ПММА [8] анизотропия молекул изотактического полимера в 14 раз превышает таковую для синдиотактического полимера.

Сопоставление данных для ПБМА с данными для ПММА, полученными в аналогичных условиях, позволяет заключить, что образцы ПБМА, полученные в толуоле, гексане и диэтиловом эфире\*\*\*, обладают изотактической структурой, а в жидким аммиаке и ТГФ — синдиотактической структурой.

Нам не удалось получить кристаллический ПБМА. Рентгенограммы, полученные на аппарате УРС-50 и, для образцов ПБМА, высаженных из реакционного раствора метиловым спиртом без «отжига», характерны для аморфного ПБМА.

Аморфное состояние изотактического и синдиотактического ПБМА обуславливает практически одинаковую плотность полимера с атактиче-

\* Кинетика процесса подробно будет изложена отдельным сообщением.

\*\* Полимеризация ММА с использованием этих катализитических систем дает кристаллизующийся синдиотактический полимер.

\*\*\* В предыдущей работе [1] ПММА, полученный в диэтиловом эфире, отнесен к «блок-полимерам» с преобладанием изотактических блоков на основании повышенной температуры размягчения по Вика. Дополнительные исследования показали, что эти полимеры, так же как полученные в толуоле и гексане, имеют изотактическую структуру.

## Условия и результаты опытов по получению стереорегулярных ПБМА

(Температура  $-50^{\circ}$ , концентрация мономера 1 моль/л)

Опыт, №	Растворитель	Катализатор		Время полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Мол. вес $M \cdot 10^{-6}$	Температура стеклования ( $T_g$ ) по		Структура полимера	Плотность, гидростатическим методом
		вид	концентрация, моль/л				фотоэластическому методу	величина диэлектрических потерь		
23	Толуол	Бутиллитий	0,005	11	14,6	1,7				
8	То же	То же	0,005	40	52,5	3,2	-15	-	-2	
21	»	»	0,005	60	91,0	6,0				
43	»	»	0,005	2880	92,0	4,8				
33*	»	»	0,005	80	78	4,6				
114*	»	»	0,005	4320	96	5,1				
51	»	»	0,01	13	56,6	1,9	-15	-14		
71	»	»	0,02	26	97	2,8	-15			
2	Гексан	»	0,04	6	78	0,63	-14			
4	Диэтиловый эфир	»	0,04	90	78	0,91	-14			
3	Жидкий аммиак	Металлитий	0,04	6	67,5	0,37	+30	+33	-14	
5	Тетрагидрофуран	$\alpha$ -Натрийнафталин	0,04	90	78,5	0,37	+33	+33		
87	Толуол	Перекись бензоила	0,007	5460	70	0,84	+30	+30	-14	Атактический

\* Концентрация мономера 0,5 моль/л.

ским ПБМА (см. таблицу). Полное совпадение характеристик (спектр ЯМР, ИК,  $T_c$ , ( $\alpha_1 - \alpha_2$ ), и полимера, плотность) синдиотактического ПБМА с таковыми для полимера, полученного полимеризацией  $n$ -бутилметакрилата перекисью бензоила, дает основание для предположения, что радикальный ПБМА, вероятно, также является синдиотактическим. Окончательное решение вопроса возможно только после дополнительных исследований. Механизм образования изотактического и синдиотактического ПБМА, очевидно, аналогичен таковому образованию ПММА [1].

### Выводы

1. При катализитической гомогенной полимеризации  $n$ -бутилметакрилата бутиллитием при  $-50^\circ$  в растворителях, несolvатирующих или слабосolvатирующих активные центры полимеризации, образуются некристаллизующиеся полимеры изотактической структуры.
2. При полимеризации  $n$ -бутилметакрилата литием в жидком аммиаке или  $\alpha$ -натрийнафталином в ТГФ, получаемые полимеры обладают синдиотактической структурой (по аналогии с полимеризацией метилметакрилата).
3. При полимеризации в толуоле образующийся ПБМА обладает наибольшим молекулярным весом, достигающим при большой глубине превращения мономера величин  $6 \cdot 10^6$ .

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
2. H. Miller, C. Raithut, J. Polymer Sci., 38, 63, 1959.
3. H. Gilman, A. H. Nabeip, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515, 1944.
4. H. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2656, 1956.
5. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 257, 1959.
6. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. П. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1045, 1960.
7. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер; В. Н. Красулина, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960 г. Секция II, стр. 208.
8. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.

### CATALYTIC SYNTHESIS OF POLY-N-BUTYLMETHACRYLATE AND INVESTIGATION OF ITS STRUCTURE. I. SYNTHESIS OF STEREOREGULAR POLY-N-BUTYLMETHACRYLATE

З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков

#### Summary

The polymerization of  $n$ -butyl methacrylate in toluene, hexane and diethyl ether solution, catalyzed by butyllithium at  $50^\circ\text{C}$  and in liquid ammonia, catalyzed by metallic lithium, as well as in tetrahydrofuran, catalyzed by naphthylsodium has been investigated. Polymers obtained in solvents that do not solvate or weakly solvate the active centers of polymerization (toluene, hexane, diethyl ether) possess identical structures, differing from those of polymers obtained in liquid ammonia and tetrahydrofuran. A comparison of the results with those for polymethylmethacrylate synthesized under similar conditions led to the conclusion that polybutylmethacrylate specimens obtained in toluene, hexane and diethyl ether possess an isotactic structure, whereas those obtained in liquid ammonia and tetrahydrofuran are syndiotactic. Polymers of the highest molecular weight are obtained in toluene, which at high degrees of conversion attain a value of  $6 \cdot 10^6$ .