

УДК 678.01:53+678.744

О СТРУКТУРЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ
И ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТ

*Е. И. Клабуновский, Б. В. Лопатин, Л. Г. Воронцова,
Ю. И. Петров, М. И. Шварцман*

Полимеры, полученные в условиях анионной полимеризации, обычно обладают более стереорегулярной структурой, чем полимеры, образующиеся под действием свободнорадикальных инициаторов. Это различие обнаруживается и в появлении у анионных полимеров кристаллической фазы. Однако, если не приняты соответствующие меры во время их образования, то анионные полимеры (например, низшие полиалкилметакрилаты) получают в аморфном состоянии, сохраняя, однако, отличие по ИК-спектрам от радикальных полимеров [1—12].

Представляло интерес сравнить ИК-спектроскопическим и рентгенографическим методами структуры оптически активных полимеров, полученных в различных условиях полимеризации.

С этой целью в условиях анионной, радикальной и термической полимеризации нами были получены полимеры (+)-2-метилбутилметакрилата, (—)-ментилметакрилата и (+)-ди-(2-метилбутил)итаконата и исследованы их структуры. Для облегчения задачи сравнения не принималось специальных мер для получения полимеров в кристаллическом состоянии.

Полученные ИК-спектроскопические и рентгенографические данные показали, что образование более стереорегулярных и в известной степени кристаллических структур происходит в случае радикальной полимеризации. Анионные полимеры обладают меньшей стереорегулярностью.

Экспериментальная часть

Получение полимеров. Оптически активные винильные полимеры были получены из оптически активных эфиров метакриловой и итаконовой кислот в условиях радикальной (перекись бензоила), анионной (фенилмагнийдбромид) и термической полимеризации. Для того чтобы иметь полимеры в одном агрегатном состоянии анионные полимеры выделяли и переосаждали метанолом и не подвергали «отжигу» [13].

2-Метилбутилметакрилат (т. кип. 68—70°/17 мм, d_4^{20} 0,892, n_D^{20} 1,4300, $[\alpha]_D^{20} +4,14^\circ$) полимеризовали: а) в присутствии 1% перекиси бензоила при 100°; получен полимер (образец Ia) с т. пл. 115—124°, $[\eta] = 0,250$ (хлороформ, 20°), $[\alpha]_D^{20} +3,80^\circ$ ($\alpha_D +0,095^\circ$, с 5,00 в хлороформе); б) в присутствии фенилмагнийдбромида при комнатной температуре. Полимер — вязкая масса (образец Ib), т. пл. 87—105°, $[\eta] = 0,425$, $[\alpha]_D^{20} +4,39^\circ$ ($\alpha_D 0,107^\circ$, с 4,88 в хлороформе).

Ментилметакрилат (т. кип. 109°/8 мм; d_4^{20} 0,933, n_D^{20} 1,4615, $[\alpha]_D^{20} -90,5^\circ$) полимеризовали: а) в присутствии 1% перекиси бензоила при 40 и 85° по 4 часа (образец IIa); т. пл. 165—178°, $[\eta] = 0,279$, $[\alpha]_D^{20} -105,90^\circ$ ($\alpha_D -0,300^\circ$, с 0,566 в хлороформе); б) в присутствии фенилмагнийдбромида при комнатной температуре в растворе в толуоле. Полимер — белый аморфный порошок (образец IIб), т. пл. 108—110°, $[\alpha]_D^{20} -70,94^\circ$ ($\alpha_D -0,188^\circ$, с 0,53 в хлороформе); в) нагреванием мономера при

200°. Полимер — белый аморфный порошок (образец Пв), т. пл. 190—208°, $[\eta] = 0,981$, $[\alpha]_D^{20} = -95,45^\circ$ ($\alpha_D = -0,303$, $c = 0,63$ в хлороформе).

Ди-(2-метилбутил)итаконат (т. кип. 145°/7 мм, $d_4^{20} 0,974$, $n_D^{20} 1,4487$, $[\alpha]_D^{20} +5,57^\circ$) полимеризовали в присутствии 1% перекиси бензоила при 40 и 85° по 4 часа. Полимер (образец ПIIа) — белый порошок, т. пл. 97—104°, $[\eta] 0,119$, $[\alpha]_D^{20} +4,75^\circ$ ($\alpha_D 0,135$, $c 5,68$ в гептане).

Полимеры после пересадения метанолом из раствора в ацетоне высушивали в вакууме до постоянного веса и исследовали без предварительного «отжига».

Определение интервала температуры плавления производили в капилляре в блоке для определения температур плавления; вязкость измеряли вискозиметрически в хлороформе; оптическое вращение измеряли на трехтеневом поляриметре в трубке длиной 20 см при 20°.

ИК-спектры получены на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10. Спектральная ширина щели прибора равна 4 $см^{-1}$ в области 1000 $см^{-1}$ и 3 $см^{-1}$ в области 3000 $см^{-1}$. Спектры растворов веществ в хлороформе сняты в кюветках постоянной толщины.

Результаты измерений и обсуждение

Полученные ИК-спектры приведены на рис. 1, 2 и 3. Для сравнения вместе со спектрами полимеров даны ИК-спектры соответствующих мономеров.

Сравнение спектров мономеров со спектрами полимеров показывает, что полоса поглощения 1640 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний

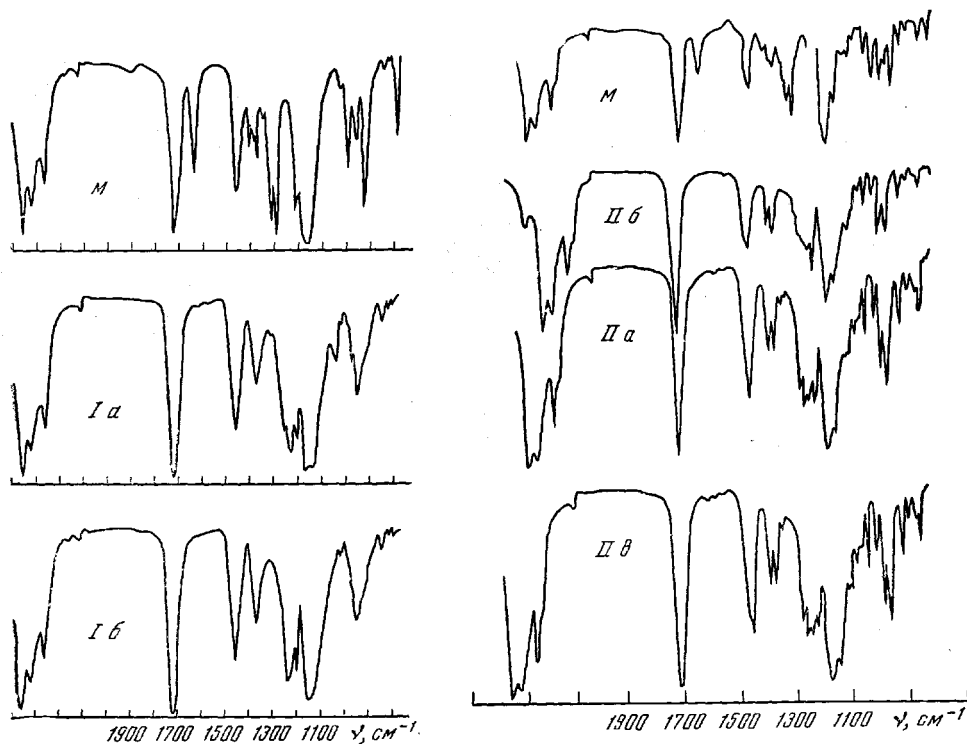


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры 2-метилбутилметакрилата (M); поли-2-метилбутилметакрилата, радикальная полимеризация (Ia); то же, анионная полимеризация (Iб)

Рис. 2. ИК-спектры метилметакрилата (M): полиметилметакрилата, радикальная полимеризация (IIa); то же, анионная полимеризация (IIб); то же, термическая полимеризация (IIв)

двойной углеродной связи, наблюдающаяся у соответствующего мономера, исчезает в спектре полимеров. Хорошо наблюдающаяся в спектре мономера полоса 1408 $см^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями группы CH_2 при двойной связи, отсутствует в спектрах полимеров. При-

влечение для интерпретации спектров валентных колебаний группы СН (область 3100 см^{-1}) невозможно, так как ИК-спектры получены для растворов веществ в хлороформе, сильно поглощающем в этой области. Таким образом, спектроскопические данные подтверждают факт полимеризации по двойной углеродной связи.

Существует тесная связь между степенью кристалличности и стереорегулярностью строения полимера.

В результате исследований ряда полимеров [1—10] в том числе и полиалкилметакрилатов [4] установлено, что колебательные спектры стереорегулярных полимеров обладают следующими характерными признаками: 1) отдельные полосы поглощения в спектре значительно уже соответствующих полос нерегулярного полимера; 2) вследствие регулярного

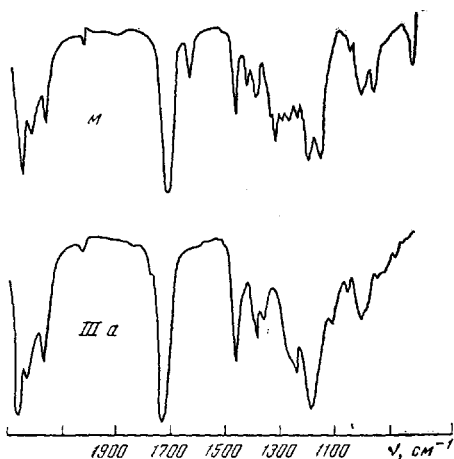


Рис. 3. ИК-спектры ди-(2-метилбутил)-итаконата (М); полиди-(2-метилбутил)-итаконата (IIIa)

специфического взаимодействия отдельных звеньев регулярного полимера некоторые частоты колебаний расщеплены на несколько компонент; 3) в ИК-спектрах регулярных полимеров отсутствует ряд полос, специфичных для нерегулярного полимера, и, наоборот, в спектре нерегулярного полимера нет полос, характерных для регулярного по строению полимера.

В ИК-спектрах полученных нами полимеров Ia, IIa и IIb наблюдаются признаки, характерные для спектров регулярных полимеров (полосы поглощения сложной группы 1180 и 1250 см^{-1} расщеплены на компоненты, отсутствует полоса 1068 см^{-1} , имеющаяся в спектре нерегулярного полимера

Iб). В то же время в спектрах полимеров Iб и IIб, имеющих, по-видимому, менее регулярную структуру, полосы 1180 и 1250 см^{-1} сглажены.

Таким образом, спектроскопические данные указывают на то, что в условиях радикальной полимеризации получены более регулярные по строению полимеры, чем в условиях анионной полимеризации.

Это явление представляет определенный интерес, поскольку в литературе описаны случаи получения изотактических полимеров в условиях анионной полимеризации, ИК-спектры которых идентичны со спектрами атактических полимеров, и только после «отжига» (кристаллизации) у изотактических полимеров обнаруживается кристаллическая структура, проявляющаяся в расщеплении некоторых полос в ИК-спектре. Обратная картина — большая стереорегулярность полимеров, полученных в условиях радикальной полимеризации, по сравнению с анионными полимерами, — явление довольно редкое, хотя в последнее время в литературе появляются указания на возможность образования регулярных структур при радикальной полимеризации.

Для подтверждения спектральных данных образцы полимеров исследовали рентгеновским методом. Съемку образцов проводили на рентгеновской установке УРС-60 по методу Лауэ на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Кристаллическая структура обнаруживается лишь у полимеров Ia и IIa (радикальная полимеризация, перекись бензоила). Соответствующие полимеры, полученные в условиях анионной полимеризации, дают размытую картину, характерную для аморфного состояния. Признаков кристаллической структуры у IIb рентгеновским методом обнаружить не удалось.

Таким образом, оба примененных метода подтверждают, что образцы оптически активных полимеров, полученных радикальной полимериза-

200°. Полимер — белый аморфный порошок (образец IIв), т. пл. 190—208°, $[\eta] = 0,981$, $[\alpha]_D^{20} -95,45^\circ$ ($\alpha_D -0,303^\circ$, $c 0,63$ в хлороформе).

Ди-(2-метилбутил)итаконат (т. кип. 145°/7 мм, $d_4^{20} 0,974$, $n_D^{20} 1,4487$, $[\alpha]_D^{20} +5,57^\circ$) полимеризовали в присутствии 1% перекиси бензонла при 40 и 85° по 4 часа. Полимер (образец IIIа) — белый порошок, т. пл. 97—104°, $[\eta] 0,119$, $[\alpha]_D^{20} +4,75^\circ$ ($\alpha_D 0,135^\circ$, $c 5,68$ в гептане).

Полимеры после переосаждения метанолом из раствора в ацетоне высушивали в вакууме до постоянного веса и исследовали без предварительного «отжига».

Определение интервала температуры плавления производили в капилляре в блоке для определения температур плавления; вязкость измеряли вискозиметрически в хлороформе; оптическое вращение измеряли на трехтеновом поляриметре в трубке длиной 20 см при 20°.

ИК-спектры получены на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре UR-10. Спектральная ширина щели прибора равна 4 $см^{-1}$ в области 1000 $см^{-1}$ и 3 $см^{-1}$ в области 3000 $см^{-1}$. Спектры растворов веществ в хлороформе сняты в кюветах постоянной толщины.

Результаты измерений и обсуждение

Полученные ИК-спектры приведены на рис. 1, 2 и 3. Для сравнения вместе со спектрами полимеров даны ИК-спектры соответствующих мономеров.

Сравнение спектров мономеров со спектрами полимеров показывает, что полоса поглощения 1640 $см^{-1}$, характерная для валентных колебаний

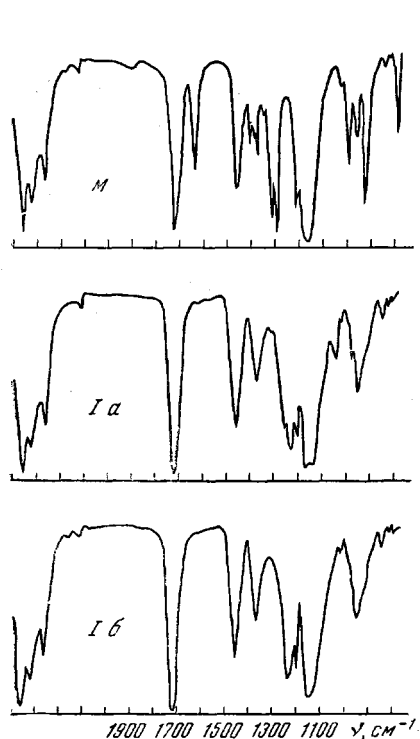


Рис. 1

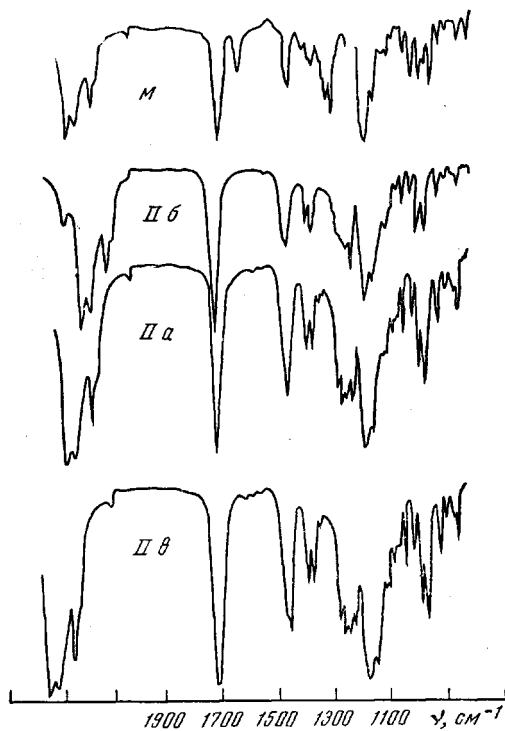


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры 2-метилбутилметакрилата (M); поли-2-метилбутилметакрилата, радикальная полимеризация (Ia); то же, анионная полимеризация (Iб)

Рис. 2. ИК-спектры метилметакрилата (M): полиметилметакрилата, радикальная полимеризация (IIа); то же, анионная полимеризация (IIб); то же, термическая полимеризация (IIв)

двойной углеродной связи, наблюдающаяся у соответствующего мономера, исчезает в спектре полимеров. Хорошо наблюдающаяся в спектре мономера полоса 1408 $см^{-1}$, обусловленная деформационными колебаниями группы CH_2 при двойной связи, отсутствует в спектрах полимеров. При-

влечение для интерпретации спектров валентных колебаний группы СН (область 3100 см^{-1}) невозможно, так как ИК-спектры получены для растворов веществ в хлороформе, сильно поглощающем в этой области. Таким образом, спектроскопические данные подтверждают факт полимеризации по двойной углеродной связи.

Существует тесная связь между степенью кристалличности и стереорегулярностью строения полимера.

В результате исследований ряда полимеров [1—10] в том числе и полиалкилметакрилатов [4] установлено, что колебательные спектры стереорегулярных полимеров обладают следующими характерными признаками: 1) отдельные полосы поглощения в спектре значительно уже соответствующих полос нерегулярного полимера; 2) вследствие регулярного специфического взаимодействия отдельных звеньев регулярного полимера некоторые частоты колебаний расщеплены на несколько компонент; 3) в ИК-спектрах регулярных полимеров отсутствует ряд полос, специфичных для нерегулярного полимера, и, наоборот, в спектре нерегулярного полимера нет полос, характерных для регулярного по строению полимера.

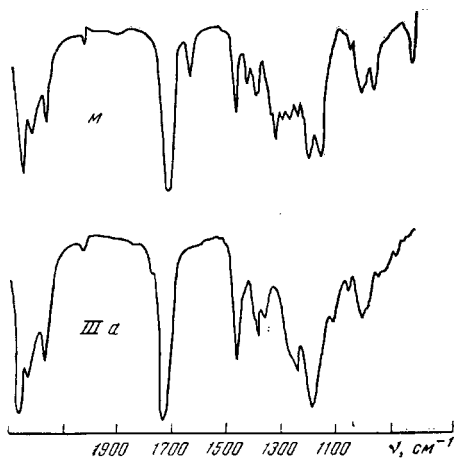


Рис. 3. ИК-спектры ди-(2-метилбутил)-итаконата (M); полиди-(2-метилбутил)-итаконата (IIIa)

В ИК-спектрах полученных нами полимеров Ia, IIa и IIb наблюдаются признаки, характерные для спектров регулярных полимеров (полосы поглощения сложной группы 1180 и 1250 см^{-1} расщеплены на компоненты, отсутствует полоса 1068 см^{-1} , имеющаяся в спектре нерегулярного полимера

Iб). В то же время в спектрах полимеров Iб и IIб, имеющих, по-видимому, менее регулярную структуру, полосы 1180 и 1250 см^{-1} сглажены.

Таким образом, спектроскопические данные указывают на то, что в условиях радикальной полимеризации получены более регулярные по строению полимеры, чем в условиях анионной полимеризации.

Это явление представляет определенный интерес, поскольку в литературе описаны случаи получения изотактических полимеров в условиях анионной полимеризации, ИК-спектры которых идентичны со спектрами атактических полимеров, и только после «отжига» (кристаллизации) у изотактических полимеров обнаруживается кристаллическая структура, проявляющаяся в расщеплении некоторых полос в ИК-спектре. Обратная картина — большая стереорегулярность полимеров, полученных в условиях радикальной полимеризации, по сравнению с анионными полимерами, — явление довольно редкое, хотя в последнее время в литературе появляются указания на возможность образования регулярных структур при радикальной полимеризации.

Для подтверждения спектральных данных образцы полимеров исследовали рентгеновским методом. Съемку образцов проводили на рентгеновской установке УРС-60 по методу Лауэ на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Кристаллическая структура обнаруживается лишь у полимеров Ia и IIa (радикальная полимеризация, перекись бензоила). Соответствующие полимеры, полученные в условиях анионной полимеризации, дают размытую картину, характерную для аморфного состояния. Признаков кристаллической структуры у IIb рентгеновским методом обнаружить не удалось.

Таким образом, оба примененных метода подтверждают, что образцы оптически активных полимеров, полученных радикальной полимериза-

цией, обладают большей стереорегулярностью и признаками кристаллической структуры, тогда как в условиях анионной полимеризации нами получены менее регулярные полимеры.

Выводы

1. На основе оптически активных 2-метилбутилового и ментилового эфиров метакриловой и итаконовой кислот в условиях свободнорадикальной, анионной и термической полимеризации получены соответствующие оптически активные полимеры.

2. ИК-спектроскопическим и рентгеновским методами исследована структура полученных полимеров. Установлено наличие кристаллической структуры у поли-2-метилбутилметакрилата и полиментилметакрилата, полученных в присутствии перекиси бензоила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
6 XII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитиц, Е. И. Покровский, Изв. АН СССР, сер. физич., **18**, 735, 1954.
2. Е. И. Покровский, И. П. Котова, Ж. техн. физ., **26**, 1456, 1956.
3. T. G. Fox, B. S. Garrett, W. E. Goode, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 1768, 1958; J. Polymer Sci., **31**, 173, 1958.
4. A. Kawasaki, J. Furukawa, T. Tsuruta, S. Inoue, K. Ito, Makromolek. Chem., **36**, 260, 1959; **49**, 76, 1961.
5. S. Krause, Polymer, **3**, 565, 1962.
6. W. E. Goode, E. H. Owens, R. P. Fellmann, J. Polymer Sci., **46**, 317, 1960.
7. J. D. Stroupe, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., **80**, 2341, 1958.
8. V. Baumann, H. Schreiber, K. Tessmar, Makromolek. Chem., **36**, 81, 1959.
9. B. S. Garrett, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 1007, 1959.
10. R. G. Miller, C. E. Rauhut, J. Polymer Sci., **38**, 63, 1959; Chem. Ind., 1958, 1323.
11. F. J. Glavis, J. Polymer Sci., **36**, 547, 1959.
12. T. Makimoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. Chem., **50**, 116, 1961; **42**, 165, 1960; Химия и технол. полимеров, 1962, № 8, 3.
13. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., **1**, 1319, 1959.

THE STRUCTURE OF OPTICALLY ACTIVE POLYMERS FROM ESTERS OF METHACRYLIC AND ITACONIC ACIDS

*E. I. Klabinovskii, B. V. Lopatin, L. G. Vorontsova,
Yu. I. Petrov, M. I. Shvartsman*

Summary

An IR and X-ray study has been made of the structures of optically active polymers obtained by radical, anionic and thermal polymerization of (+)-2-methylbutyl- and (-)-menthyl methacrylates and (+)-di-(2-methylbutyl)-itaconate. It has been shown that in the case of (+)-poly-2-methylbutylmethacrylate and (-)-polymethylmethacrylate radical polymerization leads to a more stereoregular structure.