

УДК 66.095.264+678.01:53+678.744

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ТРЕТ.БУТИЛМЕТАКРИЛАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ  
ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Настоящая работа проведена с целью выяснения влияния разветвленности радикала сложноэфирной группы алкилметакрилатов при их катализитической полимеризации на структуру получающихся полимеров.

Полимеризацию трет.бутилметакрилата (трет.БМА) проводили в условиях получения изотактических и синдиотактических полимеров метилметакрилата (ММА) [1] и *n*-бутилметакрилата (*n*-БМА) [2] \*. Синтез мономера, катализаторов, очистка растворителей и методика работы описаны ранее [2—4]. Результаты опытов приведены в таблице.

Для характеристики полимеров использовали: оптическую анизотропию растворов и фотоэластический эффект в пленках (выполнено под руководством В. Н. Цветкова [5]), диэлектрические потери, дипольные моменты и плотности полимеров (выполнено под руководством Г. П. Михайлова) и ИК-спектроскопию (выполнено под руководством Е. И. Покровского).

Полимер I, полученный полимеризацией трет.БМА в толуоле *n*-бутиллиием, отличался от атактического (полимера III), образующегося при свободнорадикальной полимеризации, следующими показателями: 1) более низкими значениями температуры стекловования ( $T_c$ ) и времени релаксации дипольно-эластических потерь (см. таблицу); 2) более высокими значениями величин оптической анизотропии, фотоэластического коэффициента в высокоэластическом состоянии и эффективного дипольного момента (см. таблицу); 3) наличием дополнительных полос поглощения в области частот 1400—700  $\text{см}^{-1}$  (см. рисунок), например, при 1328, 1305, 1005, 977, 950 и 810  $\text{см}^{-1}$ .

Применение метода ЯМР высокого разрешения для оценки микротактичности полимеров трет.БМА не дало удовлетворительных результатов вследствие того, что в спектре линии метиленовых групп маскировались метильными группами трет.бутильного радикала эфирной группы.

Полимер I, согласно рентгенографическому исследованию, — аморфный, поэтому, естественно, полимеры I и III имеют одинаковую плотность (см. таблицу). Кристаллитный эффект, обнаруженный при растяжении пленок изотактического полимера MMA [6], не наблюдался для полимера I. Последний не склонен к кристаллизации, очевидно, из-за объемного эффекта трет.бутильного радикала эфирной группы; тем не менее найденные отличия в свойствах от полимера III позволяют отнести его к

\* Имеется единственное упоминание о получении кристаллического полигрет.бутилметакрилата (П. трет.БМА) при полимеризации трет.БМА и дисперсией лития [3].

**Условия полимеризации и свойства полимеров трет.бутилметакрилата**

Кatalизатор (моль/л)	Растворитель	Концентрация мономера, моль/л	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, мин	Выход полимера, %	Мол. вес полимера, $M \cdot 10^{-8}$	Изотактические свойства полимера		Тип полимера
							Методы определения изотактических блоков	Методы определения атактических блоков	
<i>n</i> -Бутиллитий (0,005)	Толуол	0,5	-50	7	97	3,9	20	1,73	I, 0,2
Металлический лв. Жидкий * аммиак (0,04)	Жидкий аммиак	0,5	-50	120	64,5	1,66	5,5	1,63	II
Натрий-нафталин (0,015)	Тетрагидрофуран	1	-50	30	57	1,32	--	1,63	III
Перекись бензоила (0,007)	Толуол	7	+70	4320	78	12,1	2	1,54	III

\* В жидком аммиаке образующийся полимер выпадал из реакционного раствора в виде мелкого осадка.

полимеру изотактической структуры по аналогии с различиями между изотактическими и атактическими полимерами MMA и *n*-БМА [2, 3, 7—10].

У полимеров II, полученных полимеризацией трет.БМА металлическим литием в жидким аммиаке и натрий-нафталином в тетрагидрофуране, величины оптической анизотропии,  $T_c$ , времени релаксации дипольно-эластичных потерь \* и фотоэластического коэффициента лежат между величинами полимеров I и III (см. таблицу). В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения частот 1067, 967, 925, 872 и 727  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, характерные для синдиотактической регулярности; можно поэтому предположить, что полимеры II являются синдиотактическими, без существенного содержания изотактических блоков, поскольку полностью отсутствуют в ИК-спектре частоты 1328, 1305, 977, 950 и 810  $\text{cm}^{-1}$ .

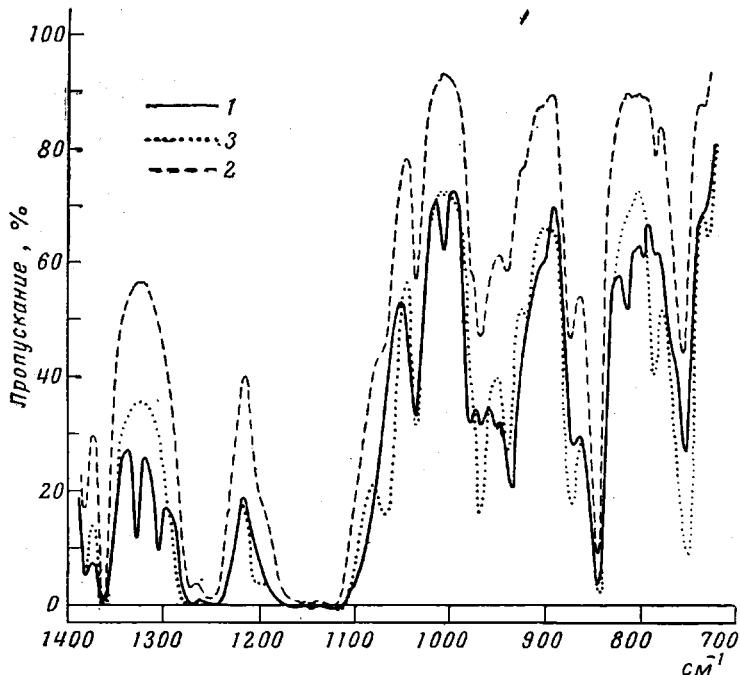
Полученные результаты опытов полимеризации MMA, *n*-БМА и трет.БМА и исследование свойств образующихся полимеров показывают, что все эти мономеры в углеводородных растворителях образуют полимеры изотактической структуры, а в сильно сольватирующих растворителях — синдиотактической структуры, независимо от строения радикала эфирной группы. Как показали дальнейшие исследования, эта закономерность справедлива также при полимеризации фенилметакрилата.

Для образования изотактического полимера, как предполагалось [11, 12], необходимо, чтобы в активном центре полимеризации, являющемся комплексным соединением, существовало взаимодействие между атомами или группами атомов аддендов, благодаря чему присоединение каждой молекулы мономера к концу растущей полимерной цепи происходит всегда в одном и том же положении.

В предыдущих исследованиях не было данных для суждения о том, какие группы атомов аддендов участвуют в таком взаимодействии, поэтому предложенная ранее схема

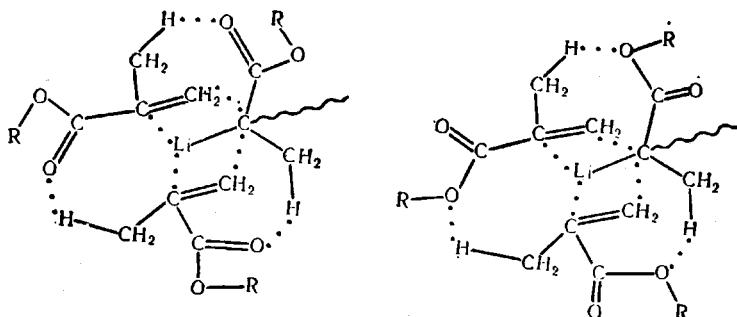
\* Результаты будут опубликованы отдельным сообщением.

[11, 12] являлась чисто умозрительной. Полученные в настоящем исследовании экспериментальные данные позволяют сделать заключение, что во внутримолекулярном взаимодействии в активном центре не принимают участие радикалы эфирной группы, поскольку их строение не оказывает влияния на направление реакции. Очевидно, ответственной за образование



ИК-спектры стереоизомеров П.трет.БМА: 1 — полимер I, изотактический; 2 — полимер II, синдиотактический; 3 — полимер III, атактический

ние изотактической структуры является  $\alpha$ -метильная группа, которая может взаимодействовать с кислородом карбонильной или эфирной группы. Например:



Следовательно, гипотеза, высказанная Бауном и Ледуизом [13] на основании рассмотрения моделей молекул ММА, подтверждается экспериментально.

В свете таких представлений, отсутствие  $\alpha$ -метильной группы в метилакрилате обусловливает невозможность получения изотактического полимера при его полимеризации литийорганическими соединениями в углеводородной среде [1, 14]. Остается допустить, что при полимеризации трет.бутилакрилата литием или литийорганическими соединениями образо-

вание изотактического полимера объясняется появлением нового вида взаимодействия внутри активного центра или исключительно большим объемом трет.бутильного радикала эфирной группы, ограничивающим конфигурации переходного состояния.

### Выводы

1. При полимеризации трет.бутилметакрилата при  $-50^{\circ}$  в толуоле бутиллитием образуется изотактический полимер, аналогично метилметакрилату и *n*-бутилметакрилату, а при полимеризации в тетрагидрофуране натрий-нафталином или в жидком аммиаке металлическим литием — синдиотактический полимер. Полимеры не кристаллизуются.

2. Строение алкильного радикала сложноэфирной группы в алкилметакрилатах не влияет на направление реакции полимеризации, поэтому высказано предположение, что ответственной за образование изотактического полимера является  $\alpha$ -метильная группа.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
2. З. А. Азимов, С. П. Миценгендлер, А. А. Коротков, Высокомолек. соед., 4, 835, 1962.
3. M. L. Miller, C. E. Rauhut, J. Polymer Sci., 38, 63, 1959.
4. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 55.
5. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 6, 297, 1964.
6. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Высокомолек. соед., 3, 931, 1961.
7. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1176, 1960.
8. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, С. Л. Любина. Высокомолек. соед., 4, 577, 1962.
9. Г. П. Михайлов, Т. И. Борисова, Высокомолек. соед., 1, 574, 1959.
10. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, Высокомолек. соед., 4, 1480, 1962.
11. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, J. Polymer Sci., 53, 217, 1961.
12. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, Высокомолек. соед., 5, 1144, 1963.
13. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, Quart. Revws, 16, 361, 1962.
14. T. Makinoto, T. Tsuruta, J. Furukawa, Makromolek. chem., 50, 116, 1961.

### CATALYTIC POLYMERISATION OF TERT. BUTYL METHACRYLATE AND THE STRUCTURE OF THE RESULTANT POLYMERS

Z. A. Azimov, S. P. Mitsengendler, A. A. Korotkov

#### Summary

The butyllithium induced polymerization of tert.-butyl methacrylate at  $-50^{\circ}$  in toluene leads to the isotactic polymer, similarly to the case of MMA and *n*-BMA, whereas the sodium naphthalinate induced polymerization in tetrahydrofuran or the metallic lithium induced polymerization in liquid ammonia gives the syndiotactic polymer. The structure of the alkyl radical of the ester group in the alkyl methacrylates does not affect the direction of the polymerization. It has therefore been suggested that the  $\alpha$ -methyl group is responsible for formation of the isotactic polymer.