

УДК 66.095.26:678.744

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ  
МЕТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗОПРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ,  
ПОЛУЧЕННЫХ АНИОННОЙ И РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ**

*И. А. Арбузова, В. Н. Ефремова, А. Г. Елисеева,  
Н. В. Михайлова, В. Н. Никитин, А. В. Сидорович,  
Н. А. Клушин, Е. В. Кувшинский*

Производные диеновых углеводородов — диенкарбоновые кислоты и их эфиры могут быть использованы для получения новых стереорегулярных кристаллических полимеров [1, 2]. В настоящей статье описаны способ синтеза одного из новых полимеров этого класса — полиметилового эфира изопренкарбоновой кислоты и результаты изучения его строения и свойств. Дилатометрические и термомеханические измерения выполняли на установке, описанной в [3]. Рентгенографические данные были получены как путем снятия дебаеграмм, так и дифрактограмм на приборе для структурного анализа марки УРС-50И. ИК-спектры при различных температурах в естественном и поляризованном излучении регистрировали на спектрометре марки UR-10, снабженном температурной и поляризационной приставками.

**Синтез мономера и полимеризация**

Синтез изопренкарбоновой кислоты проводили по способу Леннарта [4]. К раствору 0,28 моля малоновой кислоты в 71,3 мл пиридина и 0,8 мл пиперидина прибавляли при охлаждении льдом и перемешивании 0,28 моля *α*-метилакролеина в присутствии ингибитора — гидрохинона. Смесь медленно нагревали до 55° и выдерживали при этой температуре 24 часа. После окончания нагревания смесь встряхивали с серным эфиром и небольшими порциями прибавляли насыщенный раствор щавелевой кислоты до кислой реакции. Эфирный раствор отделяли и после отгонки эфира в вакууме остаток кристаллизовали. После перекристаллизации из низкокипящего петролейного эфира получали изопренкарбоновую кислоту в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 57,5–58,5°. Выход кислоты составлял 35–40% от теоретич.

Найдено, %: С 64,24; Н 7,15.  $C_6H_8O_2$ . Вычислено, %: С 64,25; Н 7,20. Синтез метилового эфира изопренкарбоновой кислоты (МЭИК) осуществляли взаимодействием 0,48 моля изопренкарбоновой кислоты с 4,8 моля метилового спирта в присутствии 5 вес. % соляной кислоты (от расчетного количества метанола и изопренкарбоновой кислоты) и ингибитора — N,N'-бис-(1,4-нафтихинон-2-ил)-n-фенилендиамина. Смесь нагревали 20 час. при температуре кипения метанола. После окончания реакции избыток спирта отгоняли в вакууме, остаток нейтрализовали концентрированным раствором бикарбоната натрия, промывали водой, сушили прокаленным сернокислым натрием и перегоняли. Синтезированный МЭИК имел т. кип. 51,3–51,5°/6 мм, т. замерз.— 23°,  $n_D^{20}$  1,4875. Выход составлял 30–35% от теоретич.

Найдено, %: С 66,36; Н 8,06.  $C_7H_{10}O_2$ . Вычислено, %: С 66,62; Н 7,99. Полимеризацию МЭИК проводили по анионному и радикальному механизмам. Анионную полимеризацию МЭИК осуществляли в растворе в толуоле (соотношение мономер: растворитель = 1 : 10) при —60— —70° в присутствии 0,02 моль/л бутилиита в качестве катализатора. Полимеризация длилась 30–60 мин.; выход полимера (ПМЭИКа) составлял 80%. Полимер очищали переосаждением петролейным эфиром из раствора в хлороформе. ПМЭИКа представлял собой белый волокнистый продукт. Характеристическая вязкость полимера, определенная в хлороформе  $[\eta] = 1,55 - 1,65 \text{ дL/g}$ . Радикальную полимеризацию МЭИК проводили в блоке в присутствии 0,2 вес. % перекиси бензоила в качестве инициатора при 60–80° в течение 90 час.; выход составлял 75–78%. Полимер радикальной полимеризации (ПМЭИКр) при ком-

натной температуре — эластичное вещество; растворим в ацетоне, диоксане, хлороформе. Очистку радикального полимера проводили аналогично очистке анионного полимера. Характеристическая вязкость ПМЭИКр, определенная в хлороформе,  $[\eta] = 1,4-1,5 \text{ дL/g}$ . Из ПМЭИКа и ПМЭИКр получали пленки толщиной 20—100 мк.

Таблица 1  
Частоты и полимеризация полос поглощения ПМЭИК

Раствор в $\text{CHCl}_3$		Пленки из раствора					
ПМЭИКр, ПМЭИКа		ПМЭИКр		ПМЭИКа			
$\nu, \text{cm}^{-1}$	интен- сивность	$\nu, \text{cm}^{-1}$	интен- сивность	$\nu, \text{cm}^{-1}$	интен- сивность	поляри- зация	
457	сл	460	сл	450	сл		
525	пл	525	пл	528	ср	σ	
540	ср	540	ср	540	пл	σ	
595	ср	595	ср	590	ср	—	
753	сл	753	сл	750*	пл	π	
				760	ср		
—	—	—	—	830*	ср		
—	—	844	ср	839*	с		
850	ср			855	пл		
—	—	—		880	ср		
925	сл	925	сл	925	сл		
—	—	—		952	сл		
982	сл	982	сл	982	сл		
1020	с	1020	с	1010*	с		
1040	с	1040	с	1040*	с		
1110	сл	1110	сл	1110	сл		
1160	о. с	1160	о. с	1160	о. с		
1172	пл	1170	пл	1172	пл		
1190	сл	1190	сл	1190	сл		
1210	сл	1210	сл	1210*	с		
1240	сл	1240	сл	1240	сл		
1278	ср	1272	ср	1272	ср		
1320	сл	1320	сл				
1340	ср	1340	ср	1330*	с		
1372	пл	1372	сл	1372*	с		
1388	ср	1388	ср	1388*	с		
1440	с	1440	с	1440*	с		
1455	пл	1455	пл	1455	пл		
1735	о. с	1735	о. с	1735	о. с		
2855	ср	2855	ср	2855	ср		
2920	ср	2920	ср	2920	ср		
2955	с	2955	с	2955	с		
		2990	ср	2990	ср	π	
3030	с	—		—			

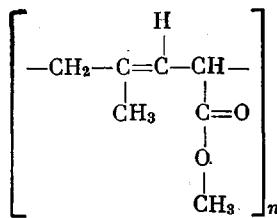
\* Интенсивность уменьшается при плавлении полимера. Интенсивность: о. с — очень сильная; с — сильная;ср — средняя; сл — слабая, пл — плачо.

Пленки отливали в стеклянных колышах на ртуть из 2%-ного раствора полимера в хлороформе. Сушку пленок проводили в вакууме при 30—40° (исходные пленки). Для удаления следов растворителя пленки прогревали в высоком вакууме при 100—150° (высушенные пленки). Исследовали пленки как исходные с содержанием хлороформа 5—7%, так и высушенные с содержанием хлороформа 0,5%. Содержание хлороформа было определено по данным микроанализа на хлор.

### Исследование строения и свойств ПМЭИКа и ПМЭИКр

Исследование химического строения. Полимеры ПМЭИК, полученные как радикальным, так и анионным способами, обладают почти одинаковым химическим строением. Об этом свидетельствовала близость ИК-спектров их растворов в хлороформе (рис. 1, а, табл. 1). Наличие в этих спектрах и в спектрах полизопрена [1, 2] общих частот (табл. 2)

позволяет утверждать, что макромолекулы как ПМЭИК<sub>р</sub>, так и ПМЭИКа имеют преимущественно 1,4-транс-строение [5]:



Пленки ПМЭИКа являлись частично кристаллическими. Их дебаеграммы содержали два сильных кристаллических рефлекса. При нагревании до 150—160° рефлексы исчезали, при охлаждении — возникали вновь. Это говорит о существовании в ПМЭИКа процессов кристаллизации — плав-

Таблица 2  
Частоты полос поглощения цис-, транс-полиизопрена  
(ПИ) и ПМЭИК

Частоты $\nu$ , см <sup>-1</sup>			Тип колебаний
цис-ПИ	транс-ПИ	ПМЭИК	
570	595	595	
1300	1330	1340	
1377	1383	1388	$\delta_s$ ( $-\text{CH}_3$ )
2860	2855	2855	$\nu_s$ ( $-\text{CH}_2-$ )
2920	2927	2920	$\nu_a$ ( $-\text{CH}_2-$ )
29 <sup>6</sup>	2959	2955	
	2976	2990	$\nu_a$ ( $-\text{CH}_3$ )

ления. Соответственно в ИК-спектрах наблюдались изменения интенсивности ряда кристаллических полос [3] с температурой. Как видно из рис. 1, б, при нагревании пленок ПМЭИКа от 20 до 180° полосы 880 и 952 см<sup>-1</sup> исчезали; 830, 840, 1158, 1210, 1330, 1372, 1388 см<sup>-1</sup> уменьшались в интенсивности; 750 и 760 см<sup>-1</sup> сливалась в одну — 753 см<sup>-1</sup>. При охлаждении в ИК-спектре ПМЭИКа наблюдали обратное изменение. Существование полимера ПМЭИКА в кристаллическом состоянии указывает на регулярность строения его макромолекул. Интенсивность полос деформационных колебаний связи C—CH<sub>3</sub> (1372—1388 см<sup>-1</sup>) и валентных колебаний эфирной группы (1200 см<sup>-1</sup>) изменяется при переходе полимера из кристаллического состояния в аморфное. Последнее указывает, что эти группы располагаются в кристаллической ячейке строго фиксированно. Пленки ПМЭИК<sub>р</sub> кристаллизовались лишь после тепловой обработки. ИК-спектры пленок ПМЭИКА и ПМЭИК<sub>р</sub> в отличие от их растворов различались (рис. 1, б), что могло обуславливаться заметной разницей в степени кристалличности. Об этом судили по отношению оптических плотностей  $D_{1330}/D_{1272}$ , где полосы 1330 см<sup>-1</sup> — кристаллочувствительная, а 1272 см<sup>-1</sup> — стабильная полоса, взятая в качестве внутреннего стандарта [6]. Как видно из табл. 3, для ПМЭИК<sub>р</sub> это отношение меньше, чем

Таблица 3  
Фактор растворов и пленок  $D_{1330}/D_{1272}$  для разных образцов ПМЭИК

Полимеризация	$D_{1330}/D_{1272}$ в растворе	$D_{1330}/D_{1272}$ в пленке
Радикальная	0,47	0,63
Анионная	0,47	1,26
Образец анионный после экстрагирования горячим acetоном	0,47	1,49

указанный в работе [6]. Пленки ПМЭИКА и ПМЭИК<sub>р</sub> в отличие от растворов различались (рис. 1, б), что могло обуславливаться заметной разницей в степени кристалличности. Об этом судили по отношению оптических плотностей  $D_{1330}/D_{1272}$ , где полосы 1330 см<sup>-1</sup> — кристаллочувствительная, а 1272 см<sup>-1</sup> — стабильная полоса, взятая в качестве внутреннего стандарта [6]. Как видно из табл. 3, для ПМЭИК<sub>р</sub> это отношение меньше, чем

для ПМЭИКа. Экстракция ПМЭИКа горячим ацетоном приводила к увеличению отношения  $D_{1330} / D_{1272}$ . На дебаограммах, наряду с сильными рефлексами ( $d_1 = 3,01 \text{ \AA}$  и  $d_2 = 2,10 \text{ \AA}$ ), появлялись еще два слабых кристаллических рефлекса ( $d_3 = 3,90 \text{ \AA}$ ,  $d_4 = 5,50 \text{ \AA}$ ). ПМЭИКр растворялся

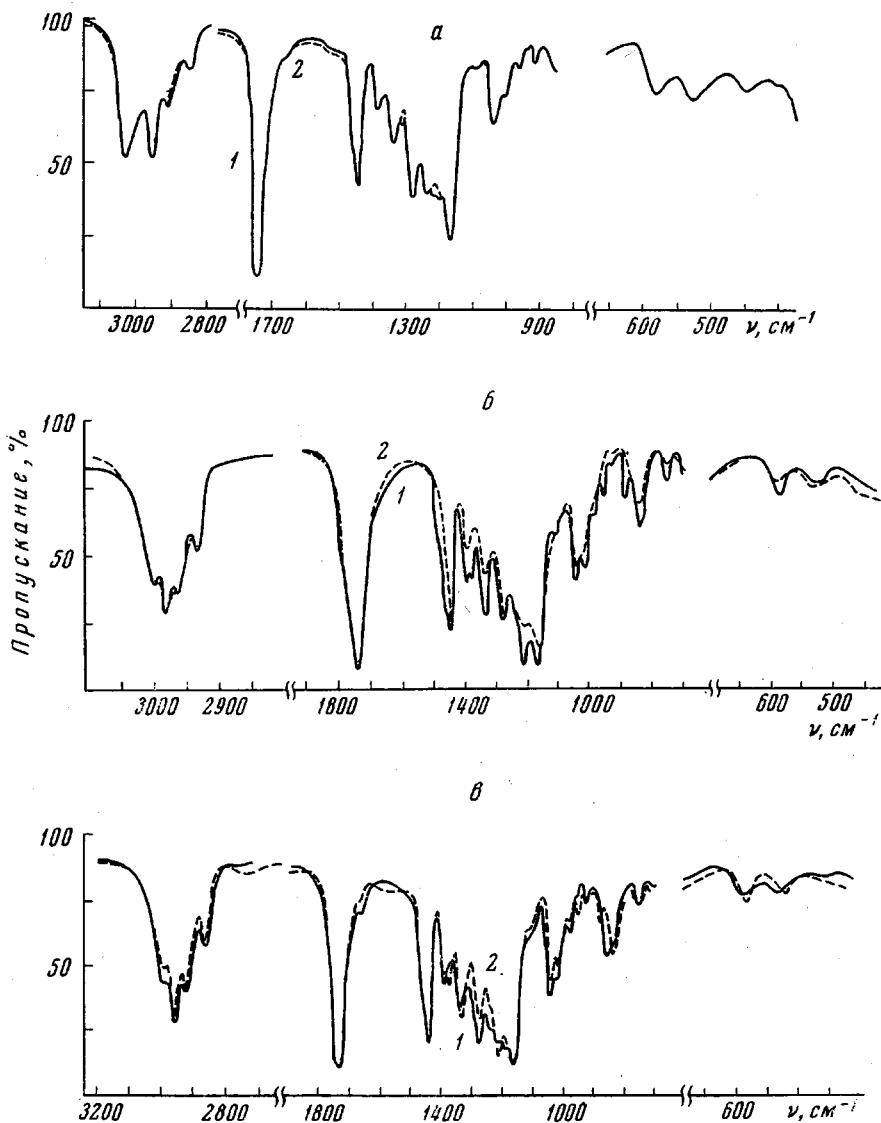


Рис. 1. ИК-спектры:

*a* — растворов в хлороформе: 1 — ПМЭИКр, 2 — ПМЭИКа; в области 900—3100  $\text{см}^{-1}$ ;  $c = 2\%$ ,  $d = 0,26 \text{ мм}$ ; в области 400—700  $\text{см}^{-1}$ ;  $c = 7\%$ ,  $d = 0,26 \text{ мм}$ ; *б* — пленки ПМЭИКа при: 1 — 20°, 2 — 180°; *в* — пленки: 1 — ПМЭИКА, 2 — ПМЭИКр при 20°

в ацетоне. Все это говорит о том, что ПМЭИКа был более регулярным и кристаллизовался лучше.

Изучение фазово-агрегатного состояния ПМЭИКа. На рис. 2, *a* приведена кривая теплового расширения исходной пленки ПМЭИКа. Она состоит из четырех участков — трех линейных ( $-55-5^\circ$ ,  $5-90^\circ$ ,  $90-150^\circ$ ) и одного криволинейного. Последний воспроизводит резкое нарастание длины пленки при  $150-155^\circ$ , связанное, несомненно, с расплавлением полимера. Обычно на дилатометрических кривых наблюдается один излом, соответствующий переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В нашем случае дилатометрическая кривая

аномальна: она содержит два излома при 5 и 90°. С целью выяснения природы этих изломов было проведено термомеханическое, рентгенографическое и ИК-спектроскопическое изучение пленок ПМЭИКа. На рис. 2, б приведена кривая температурной зависимости податливости  $\Pi^*$ . Резкое

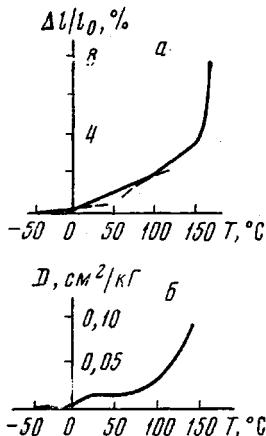


Рис. 2

Рис. 2. ПМЭИКа, исходная пленка:  
а — дилатометрическая кривая, б — температурная зависимость податливости

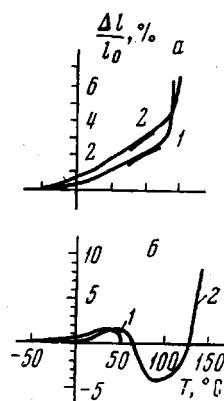


Рис. 3

Рис. 3. Дилатометрические кривые:  
а — высушенные пленки; 1 — ПМЭИКа, 2 — ПМЭИКр (на оси абсцисс цена делений — 50; 50; 100; 150); б — исходная пленка ПМЭИКр; 1 — первый цикл нагревания до  $50^\circ$ ; 2 — второй цикл нагревания после отжига при  $50^\circ$

нарастание  $\Pi$  при  $5^\circ$  указывает, что эта температура является температурой стеклования. В области перелома при  $90^\circ$  не было обнаружено каких-либо резких изменений деформируемости. Высушивание пленок ПМЭИКа приводило к повышению температуры стеклования до  $20^\circ$  и уменьшению коэффициентов термического расширения на линейных участках. Излом при  $90^\circ$  не исчезал (рис. 3, кривая 1).

Изучение фазово-агрегатного состояния ПМЭИКр. На рис. 3, б приведены линейно-дилатометрические кривые исходной пленки ПМЭИКр в первом цикле нагревания. Они более сложные, чем у ПМЭИКа (рис. 2, а). При нагревании от  $-50$  до  $35^\circ$  пленка удлиняется, при  $5^\circ$  виден излом. При достижении  $35^\circ$  пленка начинает сокращаться (кривая 1). При выдержке при  $50^\circ$  (отжиг) сокращение наблюдалось в течение 3 час. При повторном нагревании образца (кривая 2) сокращение начиналось при  $50^\circ$  и заканчивалось при  $95^\circ$ . Далее имело место расширение. Такой сложный ход объясняется прохождением в исходной пленке ПМЭИКр кристаллизации. Она начинается при  $35-40^\circ$  и заканчивается при  $95-100^\circ$ ; при  $120-130^\circ$  начинается плавление.

На рис. 3, а (кривая 2) приведена линейно-дилатометрическая кривая высушенной пленки ПМЭИКр. Она оказалась подобной кривой для ПМЭИКа (кривая 1): при  $20^\circ$  наблюдался излом, при  $90^\circ$  — второй, при  $140^\circ$  — плавление. Таким образом, дилатометрическое поведение полимеров, полученных различными способами, оказалось аналогичным. Отличие

\* Податливость рассчитывали:

$$\Pi = \frac{\Delta l - \Delta l_0}{l_0} \cdot \frac{1}{\sigma_0 \left( 1 + \frac{\Delta l - \Delta l_0}{l_0} \right)},$$

где  $\Delta l$  — общая величина деформации;  $\Delta l_0$  — поправка на тепловое расширение,  $l_0$  — начальная длина образца;  $\sigma_0$  — напряжение на начальное сечение образца.

заключается только в величинах коэффициентов теплового расширения. В табл. 4 приведены коэффициенты теплового расширения для пленки ПМЭИКа и ПМЭИКр, рассчитанные для трех линейных участков на рис. 3, а. Большие его значения для ПМЭИКр, по-видимому, свидетельствуют о меньшей степени кристалличности ПМЭИКр даже после прохождения дополнительной кристаллизации при прогреве. На рис. 4 даны ИК-спектры ПМЭИКа, полученные в поляризованном свете. Как видно из

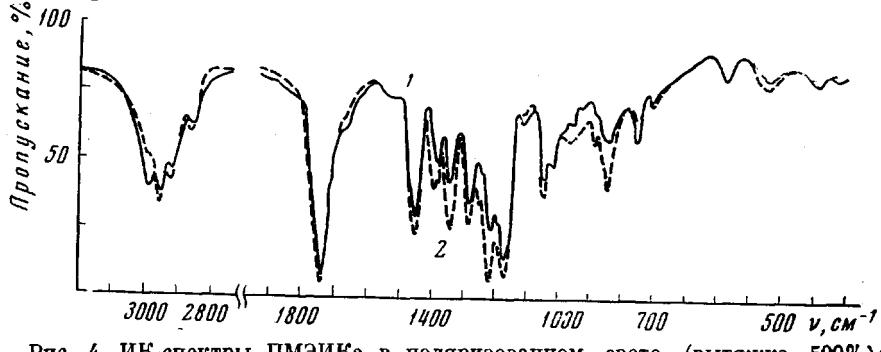


Рис. 4. ИК-спектры ПМЭИКа в поляризованном свете (вытяжка 500%):  
1 —  $E_{\parallel}$ , 2 —  $E_{\perp}$

рис. 4 и табл. 1, наблюдается дихроизм кристаллических полос поглощения. Растяжение полимера приводит к ориентации осей кристаллитов относительно оси вытяжки. По дихроизму можно вычислить фактор ориентации  $f$ . По модели, выбранной в [7],  $f$  определяется как доля полностью вытянутых молекул, ( $1 - f$ ) — доля неориентированных молекул. На рис. 5 приведена зависимость фактора ориентации  $f$  от степени вытяжки, вычисленная по полосе  $1330 \text{ см}^{-1}$ . Видно, что при вытяжке на 400% фактор ориентации для кристаллических образцов достигает максимального значения  $f_{\max}$ . Для ПМЭИКр, кристалличность которого мала (рис. 5, кривая 1),  $f$  близко к нулю. Тогда можно принять, что  $f_{\max} = K$  [1, 8], где  $K$  — доля кристаллической части или степень кристалличности. Такая оценка дает для ПМЭИКа  $K \approx 30\%$  (кривые 2—4, рис. 5), а для экстрагированного образца  $K \approx 46\%$  (кривая 5, рис. 5). Эти данные коррелируют с оценкой кристалличности по отношению  $D_{1330} / D_{1272}$  для ПМЭИКа и ПМЭИКр (см. табл. 3 и 4). Рентгенографическое исследование показало, что при нагревании пленок выше  $90^{\circ}\text{C}$  рефлексы заметно ослабевают и полностью исчезают при нагревании выше  $150^{\circ}\text{C}$ . На рис. 6 приведено изменение оптической плотности ИК-полосы  $1330 \text{ см}^{-1}$  от температуры. На кривой наблюдается два изгиба —

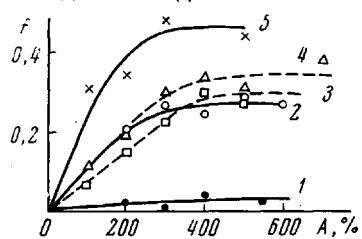


Рис. 5

Рис. 5. Изменение фактора ориентации в зависимости от степени вытяжки ( $A$ ): 1 — ПМЭИКр, 2—4 — ПМЭИКа, различные незкстрагированные образцы, 5 — экстрагированный образец ПМЭИКа

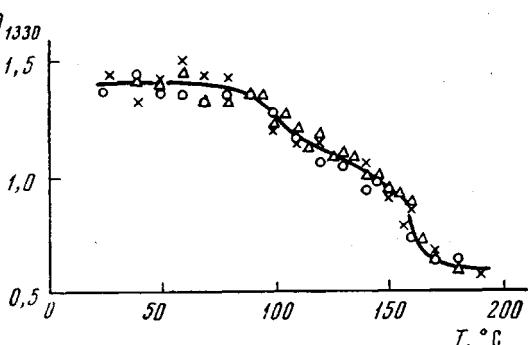


Рис. 6

Рис. 6. Температурная зависимость оптической плотности кристаллической полосы  $1330 \text{ см}^{-1}$  пленки ПМЭИКа

при 90 и 160°. Заканчивается плавление при 180°, о чем свидетельствует исчезновение кристаллической полосы (фракционированный образец ПМЭИКа). Совокупность всех данных показывает, что плавление полимера начинается при 150°, а полное расплавление наступает при 180°. При 90°, по-видимому, имеет место переход второго рода. Подобный переход наблюдали ранее в полибутене-1 [9].

Особенность кристаллического строения пленок ПМЭИК. При проведении рентгенографического исследования было обна-

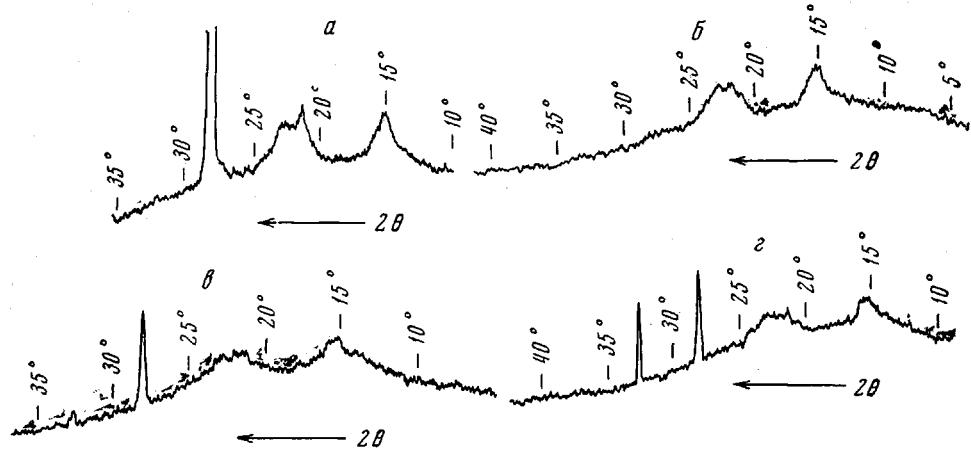


Рис. 7. Дифрактограммы пленок ПМЭИКа (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , фильтрованное Ni):  
а — исходная пленка; б — та же пленка после соскабливания поверхностного слоя по 5 мк с обеих сторон; в — после прогрева исходной пленки при 150° и быстрого охлаждения;  
г — то же, что и в, но после 20 час. выдержки на воздухе

ружено возникновение на поверхности исходных пленок ПМЭИКа кристаллических слоев с очень высокой упорядоченностью. На рис. 7 приведена дифрактограмма пленки ПМЭИКа. Кроме рефлексов, зарегистрированных на дебаеграмме ( $2\theta_1 = 15,6^\circ$ ,  $d_1 = 3,0 \text{ \AA}$  и  $2\theta_2 = 22^\circ$ ,  $d_2 = 2,1 \text{ \AA}$ ), на ней присутствует очень интенсивный дополнительный рефлекс при  $2\theta = 28^\circ$

Таблица 4  
Коэффициенты теплового расширения полимеров

Полимер	Область температур, °С		
	-55-20	20-90	90-125
	коэффициент термического расширения, град <sup>-1</sup>		
ПМЭИКа	$7 \cdot 10^{-5}$	$17 \cdot 10^{-5}$	$20 \cdot 10^{-5}$
ПМЭИКр	$13,9 \cdot 10^{-5}$	$22 \cdot 10^{-5}$	$31,2 \cdot 10^{-5}$

(рис. 7, а). Он обусловлен поверхностным слоем: рефлекс полностью исчезает после соскабливания слоя по 5 мк с каждой стороны пленки (рис. 7, б). Исходная пленка, обладавшая кристаллическим поверхностным слоем, была расплавлена (прогрета в термостате в течение 10 мин. при 150°), а затем быстро охлаждена (закалена). Такая обработка пленки резко уменьшила величину рефлекса при 28° и несколько увеличила размытость остальных рефлексов (рис. 7, в). Однако через 20 час. пребывания пленки на воздухе строение ее поверхности изменилось: не только возрос пик при 28°, но появился интенсивный рефлекс при  $2\theta = 32,5^\circ$  (рис. 7, г), ранее наблюдавшийся в виде еле заметного рефлекса (рис. 7, в). Очевидно, при нагревании пленки произошло не только разрушение кри-

сталлитов, но и испарение растворителя с поверхности. При дальнейшем хранении при 20° диффузия растворителя из толщи к поверхности привела к восстановлению кристаллической структуры в поверхностном слое. Это подтверждается тем, что на высушенных пленках кристаллические слои отсутствовали. Они давали дифрактограммы такие же, как на рис. 7, б. Таким образом, полученные данные еще раз подтверждают существенное влияние низкомолекулярных веществ на процессы кристаллизации полимеров, обнаруженное рядом авторов [10, 11], в частности, на образование поверхностных кристаллических слоев у стереорегулярного полиметилметакрилата [10].

### Выводы

1. Радикальной и анионной полимеризацией синтезированы полимеры метилового эфира изопренкарбоновой кислоты. Показано, что их макромолекулы имеют стереорегулярное линейное 1,4-*транс*-строение.

2. Температура стеклования полимеров 20°. Продукт анионной полимеризации кристаллический, температура плавления ~ 160—180°. Продукт радикальной полимеризации аморфный, при нагревании кристаллизуется. В обоих продуктах при 90°, видимо, имеет место переход второго рода.

3. На поверхности пленок полимера, полученного анионной полимеризацией, при наличии остатков растворителя возникают высокорегулярные кристаллические слои.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7 IV 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, M. Farina, P. Corradini, M. Peraldo, M. Donati, P. Ganis, La Chimica e L'Industria, 42, 1361, 1966.
2. M. Donati, G. Rerego, M. Farina, Makromolek. Chem., 85, 301, 1965.
3. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Заводск. лаб., 25, 1124, 1959.
4. T. Lenhardt, Berg., 76, 1006, 1943.
5. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965.
6. F. Ciampelli, C. I. Manovicin, Gazz. Chim. Italiana, 91, 1045, 1961.
7. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, Успехи химии, 37, 504, 1968.
8. R. D. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1958.
9. F. Danusso, G. Gianotti, J. Polymer Sci., B3, 7, 1965.
10. А. В. Сидорович, Е. В. Кувшинский, Тезисы XIV научной конференции ИВС АН СССР, 1967.
11. Б. М. Гинзбург, Н. Л. Коржавин, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, Н. А. Адрюса, Высокомолек. соед., 8, 278, 1966; I. D. Stroupe, R. E. Hughes, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2341, 1958; T. G. Fox, B. S. Corbett, W. E. Good, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1768, 1958.

### SYNTHESIS, STRUCTURE AND BEHAVIOUR OF POLYMERS OF METHYL ESTER OF ISOPRENECARBOXYLIC ACID OBTAINED BY ANIONIC AND RADICAL POLYMERIZATION

I. A. Arbusova, V. N. Efremova, A. G. Eltseeva,  
N. V. Mikhailova, V. N. Nikitin, A. V. Sidorovich,  
N. A. Klushkin, E. V. Kuvshinskii

#### Summary

The polymers of methyl ester of isoprenecarboxylic acid obtained by radical and anionic polymerization have been studied by means of infrared spectroscopy, X-ray, dilatometric and thermomechanical methods. Both polymers have stereoregular linear 1,4-*trans*-structure,  $T_g = 20^\circ\text{C}$ . The anionic polymer is crystalline, the radical one is amorphous but it crystallizes at heating. In both polymers the second order phase transition is observed at 90° C. On the surface of film of the anionic polymer in presence of traces of solvent highly regular crystalline layers are risen.