

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVI

1974

№ 9

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541(64+63)

### О НЕЗАВИСИМОСТИ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ ОТ ДЛИНЫ БОКОВОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ

В ходе исследования синтеза и свойств гребнеобразных полимеров [1, 2] мы изучили стереохимическую структуру в ряду радикальных поли-*n*-алкилметакрилатов в зависимости от длины бокового алифатического заместителя. Длина бокового заместителя изменялась от 1 (ПММА) до 16 (полигексадецилметакрилат) атомов углерода. Мономеры получали переэтерификацией ММА соответствующим спиртом [3]. Полимеризацию химически чистых мономеров проводили в 30%-ных растворах в  $\text{CHCl}_3$  при  $20^\circ$  под аргоном при инициировании УФ-светом и использовании ДАК ( $0,05\%$ ) как фотосенсибилизатора. Полученные полимеры ( $M=0,3-1 \cdot 10^6$ )

#### Стереохимическая структура поли-*n*-алкилметакрилатов

Полимер	Триады, %		
	(mm)	(mr)	(rr)
Полиметилметакрилат	4	28	68
Полибутилметакрилат	3	30	67
Полигексилметакрилат	3	35	62
Полидецилметакрилат	3	33	64
Полидодекилметакрилат	3	31	66
Полигексадецилметакрилат	3	29	68

переводили в ПММА посредством кислотного гидролиза [4] и метилирования диазометаном [5] по карбоксильной группе. Для расчета концентраций изо-(*mm*), гетеро-(*mr*) и синдиотактических (*rr*) триад  $\alpha$ -метильную область ЯМР-Н<sup>1</sup> спектров растворов соответствующих образцов ПММА в *o*-дихлорбензоле моделировали суммой трех лоренцевых компонент, параметры которых подбирали на ЭВМ с применением разработанной нами [6] поисковой системы.

В таблице приведены данные о стереохимической структуре цепей исследованных поли-*n*-алкилметакрилатов. Рассмотрение численных значений (*mm*), (*mr*) и (*rr*) приводит к заключению о независимости стереохимической структуры в рассматриваемом ряду от длины бокового заместителя. Этот вывод не согласуется с предложенным ранее Цурой [7] механизмом стереорегулирования при радикальной полимеризации алкилметакрилатов, связывающим изменение стереохимической структуры цепи с размером бокового заместителя. Основанием для такого заключения являлись данные по стереохимии полимеров в ряду метил-, этил-, *n*-бутилакрилат и большого числа полимеров с разветвленными заместителями.

Проведенный нами эксперимент охватывает более широкий интервал варьирования длины алкильной группы и, учитывая высокую точность методики анализа стереоизомерии, показывает, что, по крайней мере, для

линейных заместителей обсуждаемый механизм, по-видимому, не соблюдается. Если учесть, что в [8] показано, что этот механизм не согласуется и с данными по полимеризации разветвленных мономеров, то следует признать, что модель, учитывающая только влияние размера бокового заместителя на стереохимическую структуру цепи полиметакрилатов, недостаточна.

*Т. Зейферт, Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев.*

Поступила в редакцию  
5 IV 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе. Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
3. G. Hardy, K. Nytray, G. Kovacz, N. Fedorowa, Acta chim. Acad. Scient. hung., 49, 121, 1965.
4. K. Matsuzaki, A. Ishida, Z. Osawa, K. Sano, J. Chem. Soc. Japan, 68, 855, 1966.
5. A. Katchalski, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
6. Л. Б. Строганов, Ю. А. Гаран, Н. А. Платэ, Т. Зейферт, Высокомолек. соед., A16, № 9, 1974.
7. T. Tsuruta, T. Makimoto, H. Kanai, J. Macromolec. Sci., 1, 31, 1966.
8. J. Niesette, V. Desreux, Makromolek. Chem., 149, 177, 1971.