

# Высокомолекулярные соединения

## Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2005, том 47, № 12, с. 2180–2185

УДК 541.64.542.952.547.82

### ГОМОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИ-Н,Н-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИДОМ МЕТОДОМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПИРИДИНЕ<sup>1</sup>

© 2005 г. Л. В. Виноградова\*, В. В. Шаманин\*, D. Kuckling\*\*, Н.-J. P. Adler\*\*

\*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry Dresden University of Technology,  
D-01062, Dresden, Germany

Поступила в редакцию 01.11.2004 г.

Принята в печать 21.07.2005 г.

Методом анионной полимеризации при –40°C в среде пиридина с добавкой ТГФ (9 : 1) при использовании “живущих” полимеров *трет*-бутилметакрилата, 2- и 4-винилпиридина в качестве макроинициаторов синтезированы дублок-сополимеры с поли-Н,Н-диметилакриламидом. На стадии синтеза второго блока использован прием модификации активных концевых групп полимеров-предшественников диэтилцинком ( $\text{Et}_2\text{Zn}$  : макроинициатор = 15 : 1). В той же системе растворителей проведена гомополимеризация *трет*-бутилметакрилата, 2- и 4-винилпиридина под действием аддукта олигостириллития с 1,1-дифенилэтиленом (1:1) в присутствии хлорида лития. Полученные полимеры имели  $M_w/M_n = 1.1$ –1.2. В аналогичных условиях в присутствии  $\text{Et}_2\text{Zn}$  ( $\text{Et}_2\text{Zn}$  : инициатор = 15 : 1) синтезированы гомополимеры N,N-диметил- и N,N-диэтилакриламида. Гомополимеризация и блок-сополимеризация последних в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 в присутствии  $\text{Et}_2\text{Zn}$  протекает гомогенно с образованием полимеров преимущественно гетеротактической стереоструктуры. Полимеры охарактеризованы методами эксклюзионной хроматографии и ЯМР.

#### ВВЕДЕНИЕ

Полимеризация полярных виниловых мономеров по механизму “живущих” цепей приобретает все большее значение в связи с разработкой способов получения дублок-сополимеров по методу последовательной полимеризации мономеров. Особый научный интерес и практическую значимость представляет контроль за молекулярно-массовыми характеристиками и микроструктурой отдельных полимерных блоков, что достигается созданием оптимальных условий проведения

синтеза, учитывающих тип, реакционную способность и стереоспецифичность активных центров как инициатора, так и полимера-предшественника (макроинициатора), а также факторов, влияющих на указанные свойства.

В 90-х годах появилось большое количество работ по регулирующему влиянию различных агентов на полимеризацию акриловых мономеров под действием инициаторов с противоионом лития (хлорид лития [1–3], перхлорат лития [4] или алcoxиды лития [1, 5, 6], алюминийалкилы и комплексы галогенидов тетраалкиламмония с триалкилалюминием [7–12]). В присутствии этих агентов полимеризация протекает с высокой эффективностью инициирования, а образующиеся полимеры, как правило, характеризуются узким

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Deutsche Forschungsgemeinschaft within the Sonderforschungsbereich 287 “Reactive Polymers”.

E-mail: VinogradovaLV@rambler.ru (Виноградова Людмила Викторовна).

ММР. Особенно значимыми представляются исследования влияния кислот Льюиса (диалкилов цинка и триалкилборанов) на анионную полимеризацию мономеров акрилового ряда [13–16]. Добавки такого типа приводят к существенному понижению скорости полимеризации, позволяют проводить практически безобразивные процессы в широком диапазоне температур и контролировать молекулярно-массовые характеристики полимеров. В работе [14] сообщено об использовании диэтилцинка как добавки при блок-сополимеризации *трет*-бутилакрилата со стиролом (инициатор – кумилкалий), ММА и N,N-диэтилакриламидом (ДЭА) (инициаторы – дифенилметилкалий и дифенилметилцезий, соответственно) в ТГФ.

Кислоты Льюиса также существенно влияют на стереоструктуру полимеров, в частности, на микротактичность поли-N,N-диалкилакриламидов (ПДАА) [13–17], что отражается на растворимости последних в воде и ТГФ.

В работе [18] нами была показана роль Et<sub>2</sub>Zn как модификатора активных центров полимеров-предшественников (ПС, поли-*трет*-бутилметакрилат (ПТБМА) и поли-2-винилпиридин (П-2-ВП) с противоионом лития в ТГФ в синтезе дублок-сополимеров с поли-N,N-диметилакриламидом (ПДМА) или поли-N,N-диэтилакриламидом (ПДЭА) в качестве второго блока. При полимеризации второго мономера наблюдалось резкое возрастание вязкости полимерной смеси, подобное гелеобразованию, что обусловлено плохой растворимостью в ТГФ блока из ПДАА, обладающего изотактической структурой.

В настоящей работе представлены результаты по синтезу дублок-сополимеров с ПДМА и, в отдельных случаях, с ПДЭА в качестве второго блока в гомогенных условиях в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 в присутствии кислоты Льюиса (Et<sub>2</sub>Zn). В той же смеси растворителей проведена полимеризация N,N-диметилакриламида (ДМА) и ДЭА и синтезированы полимеры-предшественники с противоионом лития (ПТБМА, П-2-ВП и поли-4-винилпиридин (П-4-ВП).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реагенты*

Пиридин ("Aldrich", 99.8%, безводный) перегоняли над CaH<sub>2</sub>, после чего очищали выдерживая-

нием в вакуумной системе над прокаленным CaH<sub>2</sub> и окончательно сушили с помощью олигостириллития (ОСЛ).

ТГФ, 1,1-дифенилэтилен (ДФЭ), диэтилцинк, Et<sub>2</sub>Zn и LiCl очищали в вакуумных системах по ранее описанным методикам [18].

4-Винилпиридин (4-ВП) ("Fluka") очищали от стабилизатора кипячением над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и перегонкой в вакууме над CaH<sub>2</sub>. Окончательное удаление следов влаги осуществляли двукратной обработкой прокаленным CaH<sub>2</sub> в специальных вакуумных системах с одновременным дегазированием. ДЭА синтезировали по методике [19]. Очистку мономеров ТБМА, ДМА и ДЭА и другие процедуры проводили аналогично описанным в предшествующей работе [18].

Все мономеры, кроме ТБМА, использовали в виде растворов в ТГФ.

### *Полимеризация и синтез полимеров*

Полимеризационные процессы проводили в специальной высоковакуумной ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) цельнопаянной стеклянной аппаратуре с разбиваемыми тонкостенными перегородками.

ОСЛ средней степени полимеризации, равной четырем, получали реакцией *втор*-бутиллития со стиролом в бензоле [20].

Полимеризацию ТБМА, 2-ВП, 4-ВП, ДМА и ДЭА осуществляли в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 при температуре -40°C. Вначале готовили аддукт ОСЛ с ДФЭ (1 : 1) в ТГФ в присутствии LiCl (LiCl : инициатор = 2 : 1), затем последовательно вводили пиридин и мономер. (В случае полимеризации ДМА и ДЭА к инициатору добавляли дополнительно 15-кратный избыток Et<sub>2</sub>Zn.) Процесс полимеризации продолжали 45–60 мин, после чего реакционную смесь дезактивировали.

Синтез полимеров-предшественников (макроинициаторов) для дублок-сополимеров ПТБМА–ПДМА, П-2-ВП–ПДМА, П-4-ВП–ПДМА(ПДЭА) проводили по методике, подобной описанной выше, после чего добавляли Et<sub>2</sub>Zn (Et<sub>2</sub>Zn : макроинициатор = 15 : 1), выдерживали смесь 5–6 мин при температуре -40°C, затем вводили раствор N,N-диалкилакриламида. Длительность полимеризации второго мономера составляла ~1 ч. Ре-

**Таблица 1.** Синтез гомополимеров в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 (инициатор ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1, температура –40°C)

Опыт, №	Полимер	Добавка	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
				расчет	данные хроматографии	
1	ПТБМА	LiCl	100	13.5	27.1	1.11
2	П-2-ВП	LiCl	100	7.9	15.9	1.22
3	П-4-ВП	LiCl	97.3	10.4	26.3	1.18
4	П-4-ВП	LiCl	84.0	56.0	110.2	1.20
5	ПДМА	LiCl, Et <sub>2</sub> Zn*	78.2	25.4	49.1	1.65
6	ПДМА	LiCl, Et <sub>2</sub> Zn*	100	51.6	96.5	1.75
7	ПДЭА	LiCl, Et <sub>2</sub> Zn*	94.0	44.4	51.9	2.82

\* Et<sub>2</sub>Zn : инициатор = 15 : 1.

акционные смесиdezактивировали раствором бутанола в толуоле (1 : 3), не нарушая вакуума.

Полимеры выделяли и очищали по описанной ранее методике [18].

### Методы анализа

Эксклюзионную хроматографию полимеров проводили на хроматографе фирмы “Waters” с детекторами 994 UV и 410 RI при 30°C [18]. Элюентом служил хлороформ с добавкой 0.1% триэтиламина или диметилацетамид (для П-4-ВП и дублок-сополимеров с П-4-ВП).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и ЯМР <sup>13</sup>C полимеров регистрировали на приборе “Bruker” DRX-500. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H измеряли при 25°C в CDCl<sub>3</sub> или CD<sub>3</sub>OD (для П-4-ВП и дублок-сополимеров с П-4-ВП-блоком). Отнесение сигналов в спектрах ЯМР поли-N,N-диалкилакриламидов проводили в соответствии с описанным в работах [13, 15, 21].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор растворителей для проведения контролируемых гомогенных процессов анионной полимеризации при низких температурах ограничен. Среди известных растворителей наиболее часто используют толуол или ТГФ. В случаях нерастворимости образующихся полимеров применяют другие системы. Хорошим растворителем для широкого круга полимеров является пиридин, хотя его использование и ограничено областью температур не ниже –40°C (температура плавления пиридина  $T_{пл} = -42^{\circ}\text{C}$ ). Как показано Teyssié с соавторами [22], в пиридине, а точнее в смеси пиридин: ТГФ = 9:1, в интервале температур –40–0°C возможно проведение гомо- и сополимериза-

ции 4-ВП по механизму “живой” контролируемой анионной полимеризации. В обычных для анионных процессов растворителях полимеризация 4-ВП, как правило, сопровождается образованием нерастворимого полимера [23, 24].

В связи с разработкой методов синтеза амфильтальных термочувствительных дублок-сополимеров представляло интерес использовать пиридин в качестве растворителя для синтеза дублок-сополимеров с ПДАА в гомогенных условиях. Одновременно предоставлялась возможность расширить круг объектов, в частности, pH-чувствительных и способных к межцепному сочетанию, включив в число полимеров-предшественников П-4-ВП.

### Гомополимеризация в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1

Эксперименты по гомополимеризации ТБМА, 2-ВП, 4-ВП, ДМА и ДЭА в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 проводили при температуре –40°C. В качестве инициатора использовали продукт взаимодействия ОСЛ с ДФЭ в соотношении 1 : 1.

Аддукт ОСЛ : ДФЭ является неассоциированным литийорганическим соединением, обеспечивающим равномерное и эффективное инициирование полимеризации виниловых мономеров [25]. Стерические особенности аддукта препятствуют протеканию побочных реакций.

Как следует из данных, представленных в табл. 1, полимеры ТБМА и 2-ВП образуются с количественным выходом и характеризуются узким ММР ( $M_w/M_n = 1.11$  и 1.22). Выход полимеров 4-ВП не достигает 100%, однако они обладают узким ММР  $M_w/M_n \sim 1.2$ , что согласуется с литературными данными по синтезу П-4-ВП ( $M_w/M_n = 1.08$  [22]). Полимеризация ДМА и ДЭА протекала также гомогенно со сравнительно высокой конверсией мономеров (опыты 5–7), однако поли-

меры обладали более широким ММР ( $M_w/M_n > 1.6$ ) по сравнению с аналогичными характеристиками П-2-ВП, П-4-ВП и ПТБМА. Уширение ММР полимеров можно объяснить осложнениями вследствие возможности протекания побочных процессов в пиридине.

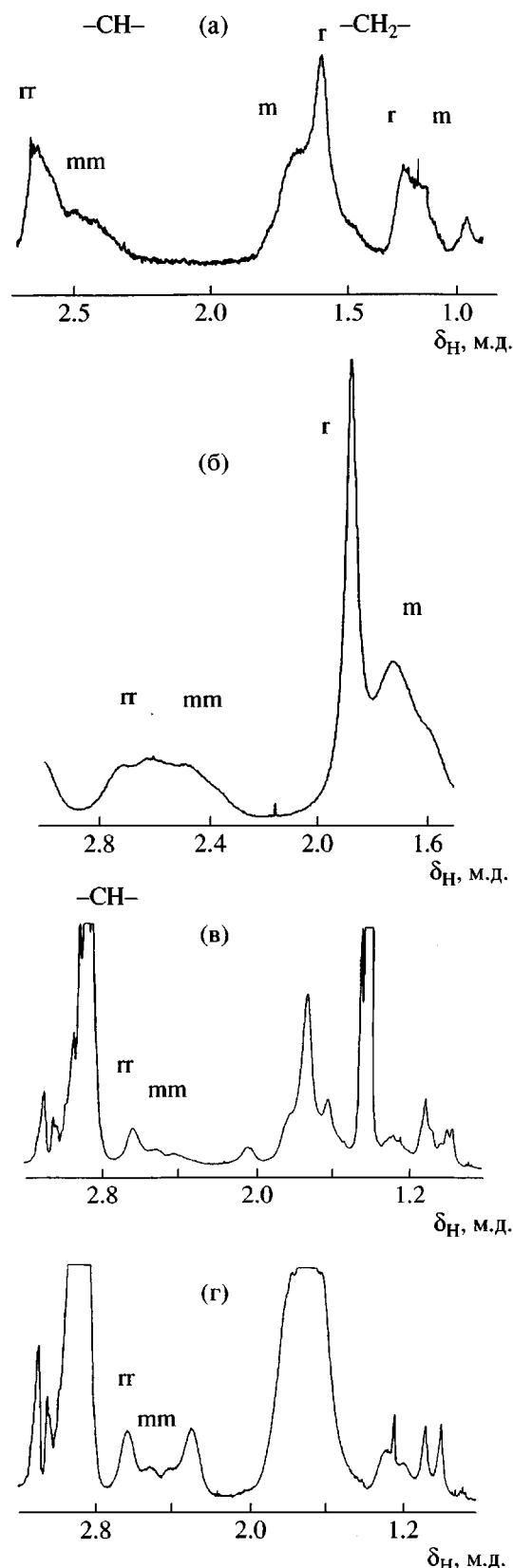
При исследовании микротактичности полимеров ДАА, полученных в смеси пиридин–ТГФ, методом ЯМР  $^1\text{H}$  в спектрах ПДМА обнаружены близкие по интенсивности сигналы синдио- и изодиад (г и м) (рис. 1а). Сигналы стереопоследовательностей π и mm в ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах ПДЭА также оказались сопоставимыми по интенсивности (рис. 1б).

В ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектрах ПДМА наблюдался сигнал атома углерода карбонильной группы в области 174.6–174.8 м.д. что, в соответствии с данными работ [15, 17, 21], свидетельствует о преобладании в полимере гетеротактической структуры с некоторым вкладом синдиотактических последовательностей. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПДЭА характеризовался сигналом атома углерода группы C=O при 173.9 м.д., что, по данным работ [13, 15, 17], отвечает гетеротактической структуре полимерной цепи.

Как известно, полимеры ДАА, синтезированные в ТГФ под действием литийорганических инициаторов в отсутствие добавок [13, 15], в присутствии LiCl [15] или двух добавок (LiCl и Et<sub>2</sub>Zn) [18], обладают преимущественно изотактической структурой. Полимеризация в присутствии этих агентов протекает гетерогенно, полимер выпадает в осадок.

Наблюдаемая в настоящей работе гомогенность процессов с участием ДАА свидетельствует о том, что пиридин выполняет не только роль растворителя, но и является дополнительным модифицирующим агентом, изменяющим стереоспецифичность полимеризации ДАА.

Использование инициатора в гомополимеризации в большинстве случаев не оказалось количественным. Значения  $M_n$ , определенные методом эксклюзационной хроматографии, почти во всех случаях (табл. 1) в ~2 раза превышали величины  $M_n$ , рассчитанные с учетом выхода полимера, по концентрации мономера и инициатора. Можно полагать, что часть инициатора расходовалась на дополнительную очистку растворителя, несмотря на то, что подготовке реагентов уделялось большое внимание (см. экспериментальную часть). Неполный выход полимеров может быть объяснен как протеканием побочных процессов, так и тем, что время проведения полимеризации



**Рис. 1.** ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры ПДМА (а) и ПДЭА (б), дублок-сополимеров ПТБМА–ПДМА (в) и П-2-ВП–ПДМА (г). Синтез проводили в смеси пиридина:ТГФ = 9:1 в присутствии Et<sub>2</sub>Zn.

**Таблица 2.** Синтез диблок-сополимеров в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1 (инициатор ОСЛ : ДФЭ = 1 : 1,  $\text{Et}_2\text{Zn}$  : инициатор = 15 : 1, температура  $-40^\circ\text{C}$ )

Опыт, №	Полимер	Выход, %	$(M_1 : M_2)_n \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Содержание второго блока*, %
			расчет	данные хроматографии		
8	ПТБМА-ПДМА	100	9.3 : 12.0	32.1	1.26	56.3/57.5
9	П-2-ВП-ПДМА	100	9.3 : 9.4	22.1	2.51	50.5/47.1
10	П-2-ВП-ПДМА	100	10.0 : 12.6	31.5	2.41	55.7/53.1
11	П-4-ВП-ПДМА	100	10.2 : 10.5	Нерастворим		50.7/52.6
12	П-4-ВП-ПДМА	100	10.4 : 49.7	45.0	3.37	82.7/88.5
13	П-4-ВП-ПДМА	60	48.5 : 12.3	72.9	1.71	20.1/21.5
14	П-4-ВП-ПДЭА	100	10.2 : 10.0	Нерастворим		49.5/54.2
15	П-4-ВП-ПДЭА	96	8.1 : 47.2	38.5	2.32	85.4/89.0

\* В числителе – расчет, в знаменателе – по данным ЯМР  $^1\text{H}$ .

оказалось недостаточным для ее полного завершения.

По нашим наблюдениям, реакция пиридина с ОСЛ при комнатной температуре протекала необратимо в течение нескольких минут, а с *n*-бутиллиием еще быстрее. Поэтому в настоящей работе взаимодействие ОСЛ и ДФЭ осуществляли предварительно в среде ТГФ и лишь затем добавляли нужное количество пиридина. Как отмечено выше, эксперименты невозможны было проводить при температуре ниже  $-40^\circ\text{C}$  вследствие замерзания пиридина. Вероятно, все же выбранные условия эксперимента не исключали вероятность дезактивации определенного количества инициатора.

#### Синтез диблок-сополимеров в смеси пиридин : ТГФ = 9 : 1

Полученные данные о возможности синтеза узкодисперсных полимеров П-2-ВП, П-4-ВП и ПТБМА, а также высокая растворимость ПДМА и ПДЭА давали основания считать использованную смесь растворителей (пиридин : ТГФ = 9 : 1) пригодной для проведения синтеза диблок-сополимеров.

Были синтезированы четыре типа диблок-сополимеров: ПТБМА-ПДМА, П-2-ВП-ПДМА, П-4-ВП-ПДМА и П-4-ВП-ПДЭА. Как свидетельствуют данные, представленные в табл. 2, почти все диблок-сополимеры образуются с качественным выходом. Возможно, этому способствовало некоторое увеличение времени синтеза полимера-предшественника до 1.5 ч. По данным хроматографического анализа, только диблок-сополимер ПТБМА-ПДМА обладал

сравнительно узким ММР (опыт 8,  $M_w/M_n = 1.26$ ). В большинстве случаев значения  $M_w/M_n > 2$  (табл. 2). Наиболее широким ММР характеризовался диблок-сополимер П-4-ВП-ПДМА с длинным ПДМА-блоком (опыт 12). Состав полученных полимеров, по результатам ЯМР  $^1\text{H}$ , находился в хорошем соответствии с заданным (табл. 2).

Образование диблок-сополимеров происходило в практически гомогенных условиях. Высокая растворимость полимеров объясняется смешанной стереоструктурой ПДАА-блоков. По данным ЯМР  $^1\text{H}$ , спектры диблок-сополимеров ПТБМА-ПДМА и П-2-ВП-ПДМА характеризуются сопоставимыми по интенсивности сигналами *тг* и *тм* триад метиновых групп ( $-\text{CH}-$ ) (рис. 1в, 1г). Диблок-сополимеры того же состава, синтезированные в ТГФ в нашей предшествующей работе [18], обладали ПДМА-блоком с преимущественным содержанием изотактической структуры, что и обусловливало их плохую растворимость.

Таким образом, кислота Льюиса ( $\text{Et}_2\text{Zn}$ ) и растворитель (пиридин), обладающий высокой сольватирующей способностью, выступают в роли агентов, способствующих модификации активных центров инициатора (макроинициатора), приводящей к изменению их стереоспецифичности. Такие системы дают возможность проведения гомогенных процессов полимеризации ДАА, а также синтеза новых диблок-сополимеров с варьируемой природой полимера-предшественника.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Janata M., Lochmann L., Vlcek P., Dybal J., Mueller A.H.E. // Makromol. Chem. 1992. В. 193. № 1. S. 101.

2. Antoun S., Wang J.-S., Jerome R., Teyssie Ph. // Polymer. 1996. V. 37. P. 5755.
3. Wang J.-S., Jerome R., Warin R., Zhang H., Teyssie Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 12. P. 3376.
4. Baskaran D., Mueller A.H.E., Sivaram S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 5. P. 1356.
5. Lochmann L., Mueller A.H.E. // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1657.
6. Wang J.-S., Bayard Ph., Jérôme R., Varshney S.K., Teyssié Ph. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. P. 4890.
7. Ballard D.G.H., Bowles R.J., Hadderton D.M., Richards S.N., Selens R., Twose D.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 3. P. 5907.
8. Tsvetanov Ch.B., Novakov Ch.P. // Macromol. Symp. 1996. V. 107. P. 265.
9. Schlaad H., Schmitt B., Mueller A.H.E., Juengling S., Weiss H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 3. P. 573.
10. Schmitt B., Schlaad H., Mueller A.H.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 5. P. 1705.
11. Schlaad H., Mueller A.H.E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 21. P. 7127.
12. Schlaad H., Schmitt B., Mueller A.H.E. // Angew. Chem. 1998. B. 110. № 10. S. 1497.
13. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A., Kobayashi M. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1997. V. 34. № 10. P. 1845.
14. Ishizone T., Yoshimura K., Hirao A., Nakahama S. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 25. P. 8706.
15. Kobayashi M., Okuyama S., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 20. P. 6466.
16. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.
17. Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальныи Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.
18. Виноградова Л.В., Шаманин В.В., Kuckling D., Adler H.-J.P. // Высокомолек. соед. (в печати).
19. Idziak I., Avoce D., Lessard D., Gravel D., Zhu X.X. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1260.
20. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниньши К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 869.
21. Nakahama S., Kobayashi M., Ishizone T., Hirao A. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. № 1. P. 11.
22. Creutz S., Teyssie P., Jerome R. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1.
23. Matsuzaki K., Matsubara T., Kanai T. // J. Polym. Sci. 1997. V. 15. № 7. P. 1573.
24. Ерусалимский Б.Л., Красносельская И.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 7. С. 1218.
25. Шварц М. Анионная полимеризация. М.: Мир, 1971. Гл. 1. С. 85.

## Homogeneous Synthesis of Diblock Copolymers with a Poly(N,N-dimethylacrylamide) Block by Anionic Polymerization in Pyridine

**L. V. Vinogradova\*, V. V. Shamanin\*, D. Kuckling\*\*, and H.-J. P. Adler\*\***

\*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

\*\*Institute of Macromolecular Chemistry and Textile Chemistry, Dresden University of Technology,  
D-01062, Dresden, Germany

**Abstract**—Diblock copolymers containing poly(N,N-dimethylacrylamide) blocks were prepared by anionic polymerization using living polymers of *tert*-butyl methacrylate and 2-vinyl- and 4-vinylpyridine as macroinitiators. Syntheses were conducted at -40°C in pyridine in the presence of small amounts of THF (9 : 1). During synthesis of the second block, active end groups of precursor polymers were modified by diethylzinc ( $\text{Et}_2\text{Zn}$  : macroinitiator = 15 : 1). Homopolymerization of *tert*-butyl methacrylate and 2-vinyl- and 4-vinylpyridines in the same mixed solvent was conducted with the use of adduct of oligostyryllithium with 1,1-diphenylethylene (1 : 1) in the presence of lithium chloride. The polymers thus prepared had  $M_w/M_n = 1.1$ –1.2. Homopolymers of N,N-dimethyl- and N,N-diethylacrylamides were prepared under similar conditions in the presence of  $\text{Et}_2\text{Zn}$  ( $\text{Et}_2\text{Zn}$  : initiator = 15 : 1). The homopolymerization and block copolymerization of the latter monomers proceeded under homogeneous conditions in a pyridine : THF (9 : 1) mixture and produced polymers consisting predominantly of heterotactic stereostructures. The polymers were characterized by exclusion chromatography and NMR spectroscopy.