

УДК 541.64:547.411

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ
ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ
ИЗ БИСХЛОРФОРМИАТОВ ГЛИКОЛЕЙ
И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛОГЕНОВ¹

© 1995 г. В. Т. Шашкова, Т. В. Зеленецкая, Б. И. Западинский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 13.12.94 г.

Состав олигокарбонатметакрилатов, образующихся по реакции бисхлорформиата диэтиленгликоля с монометакрилатом этиленгликоля, зависит от природы используемого катализатора *трет*-амина или водной щелочи. Тип катализатора определяет фазовое состояние реакционной смеси и, как следствие, набор побочных реакций. В случае гомогенных реакций в присутствии пиридинина единственной побочной реакцией является гидролиз бисхлорформиата с последующим образованием высших олигомергомологов. В гетерофазной водно-органической среде происходят катализируемые щелочью гидролиз телогена и его переэтерификация до этиленгликоля и соответствующего диметакрилата. Наличие высших олигомергомологов в продукте гомогенной реакции объясняет его повышенную вязкость и плотность, а также лучшие деформационно-прочностные свойства сетчатого полимера на его основе.

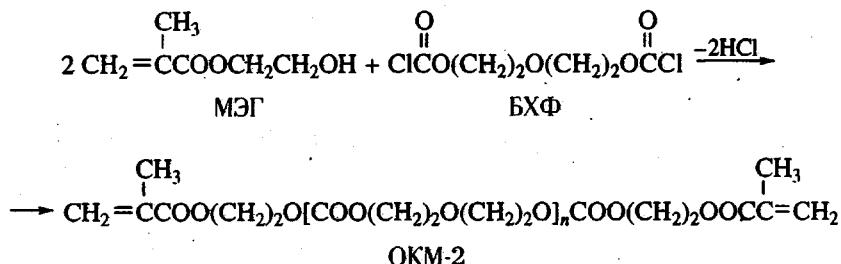
В последние несколько лет резко возрос интерес к реакционным олигомерам, способным к высокоэффективной полимеризации при фотополимеризации. Под высокой эффективностью подразумевается не только высокая скорость полимеризации, но и низкая (на единицу мощности излучения) энергоемкость процесса, высокая разрешающая способность создаваемых рельефных изображений, быстрый переход полимеризации в диффузионно-контролируемую область [1]. Эти проблемы решаются за счет создания новых типов инициирующих систем для различных областей спектра, способов облучения и новых олигомеров с группировками, принимающими участие в стадии инициирования или других стадиях реакции, например в актах переноса энергии (сенсибилизаторы), электронов или протонов [2].

Среди наиболее широко используемых для фотополимеризации акриловых олигомеров особое положение занимают олигокарбонатметакрилаты (ОКМ) [3], что обусловлено их высокой фоточувствительностью, отсутствием окраски, нетоксичностью и хорошими свойствами образующихся из них сетчатых полимеров. Промышленный олигомер ОКМ-2 нашел примене-

ние для получения оптических изделий разного назначения, kleев, покрытий и сейчас все шире используется в лазерной стереолитографии, в изготовлении оптических дисков, фотополимерных печатных форм, в стоматологии и других областях [4, 5]. Однако при использовании ОКМ-2, как и большинства других реакционных олигомеров, возникают проблемы, связанные с воспроизводимостью физико-химических свойств олигомера и эксплуатационных свойств изделий на его основе. Помимо обычных проблем, связанных с влиянием ММР и РТФ олигомера на свойства продуктов полимеризации [6], в данном случае существенным является и метод синтеза олигомера. Существуют два метода синтеза ОКМ-2 – гомогенный при катализе *трет*-аминами и гетерофазный с использованием водных щелочей [7, 8]. Свойства продуктов, полученных с помощью этих методов, существенно различаются (табл. 1).

Олигомер ОКМ-2 является продуктом реакции бисхлорформиата диэтиленгликоля (БХФ) с монометакрилатом этиленгликоля (МЭГ), при этом функциональность реагентов предусматривает образование индивидуального соединения ($n = 1$)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5286).



Реакция проводится при низких температурах и требует использования катализатора — акцептора выделяющегося HCl. Выбор акцептора определяет важное различие в проведении реакции: при использовании *трет*-аминов (обычно пиридина) реакция протекает в гомогенных условиях в растворе пиридина или инертного растворителя, а в присутствии щелочей (NaOH) — в гетерофазной водно-органической смеси. В результате отработки оптимальных (по выходу продукта) условий синтеза олигомеров было показано, что ввиду высокой экзотермичности реакции необходимо один из компонентов вводить по частям: при гомогенном методе — бисхлорформиат к раствору МЭГ и акцептора, а в гетерофазном — водный NaOH к смеси бисхлорформиата и МЭГ [7, 8].

Цель настоящего сообщения — обобщение результатов исследования механизмов гомогенных и гетерофазных реакций бисхлорформиатов с гидроксилсодержащими соединениями на примере реакции образования OKM-2 и анализ причин различия в свойствах олигомеров и сетчатых полимеров на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гель-хроматограммы получали на приборе "Waters GPC-IIA" с рефрактометром, УФ- (254 нм) и ИК- (2920 cm^{-1}) детекторами; стандартные колонки с ультрастиролем 100 и 500 Å или μ -стиролем 100, 500 и 1000 Å; элюент ТГФ или хлороформ; скорость подачи элюента 1 мл/мин. Спектры ПМР снимали на приборе "Tesla BS-467", 60 МГц, в ацетоне- d_6 , CDCl_3 или $D_2\text{O}$, внутренний стандарт ГМДС. Титрование проводили на титрографе "Radiometer SBR-2" с непрерывной записью кривой титрования.

Таблица 1. Свойства олигомеров OKM-2 и их сетчатых полимеров в зависимости от типа катализатора

Акцептор	Б. ч.*	d_4^{20} , g/cm^3	η , ССТ	α^{**} , %	σ_0 , МПа	ε , %	E , МПа	Усадка, %
	олигомер		полимер					
Пиридин	72.0	1.210	260	90 - 95	68	4.6	2950	10.4
NaOH	81.7	1.195	150	85 - 90	64	2.6	2600	10.9

* Бромное число, $\text{g Br}_2/100 \text{ g}$, расчетное значение 76.4.

** Глубина полимеризации.

Гомогенный синтез OKM-2

К смеси 78.0 г (0.6 моля) МЭГ, 53.0 г (0.66 моля) пиридина и 220 мл сухого CH_2Cl_2 при -10°C прибавляли по каплям 69.3 г (0.3 моля) БХФ, поддерживая температуру от -5 до -10°C . Затем реакционную смесь перемешивали 1 ч при 20°C и 3 ч при 40°C . После удаления хлоргидрата пиридина фильтрат промывали 3%-ной HCl и затем водой до нейтральной реакции. После сушки над Na_2SO_4 и удаления растворителя получили 105.2 г (82.4%) олигомера OKM-2, состав которого приведен в табл. 2.

Текущие концентрации реагентов определяли с использованием калибровки по независимо синтезированным образцам с использованием внутреннего стандарта. Коэффициенты корреляции для калибровок МЭГ, бисхлорформиата и OKM-2 $r = 0.9900 - 0.9999$.

Гетерофазный синтез OKM-2

107 мл 20%-ного водного NaOH (0.6 моля) по каплям прибавляли при перемешивании к смеси 78.1 г (0.6 моля) МЭГ и 46.2 г (0.2 моля) БХФ при температуре от -5 до -10°C . После перемешивания в течение 1 ч последовательно при 20 и 40°C органический слой отделяли, промывали водой до нейтральной реакции, продукт сушили в вакууме при 40°C в течение 1 ч. Выход смеси OKM-2 и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) (табл. 2) 63.3 г (75.8%). Коэффициент корреляции калибровки по ДМЭГ $r = 0.9996 - 0.9997$.

Переэтерификация МЭГ

Смесь МЭГ с заданным количеством 20%-ного NaOD в $D_2\text{O}$ перемешивали при 20°C до прекра-

Таблица 2. Влияние типа катализатора на молекулярный состав олигомеров ОКМ-2

Катализатор	Состав гомологов ОКМ-2, мас. %			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> ≥ 4
Пиридин	81.9	10.4	6.9	0.8
NaOH*	87.0	1.5	1.0	—

* Побочные продукты: ДМЭГ 7.5%, полупродукт 3.0%.

щения реакции (5 - 20 мин), после чего определяли концентрации МЭГ, ДМЭГ и этиленгликоля в водном (методом ПМР) и органическом (методом ПМР, ГПХ) слоях. При низких концентрациях NaOD расслаивания смеси не происходит, что позволяло проводить реакцию непосредственно в резонаторе ПМР-спектрометра. Спектры ПМР смеси (в δ от ГМДС, м. д.): 4.40 (*s*, 4H), 4.2 - 3.83 (AAXX, 4H) и 3.67 (*s*, 4H) (CH₂)₂-группы в этиленгликоле, МЭГ и ДМЭГ соответственно 1.90 (*s*, 3H) H₃C-группа МЭГ и ДМЭГ, 4.75 (*s*, 1H) HO-группа в МЭГ и этиленгликоле, 5.60 и 6.14, 5.23 и 5.77 (все - *m*, 1H) CH₂-группы эфиров и Na-соли

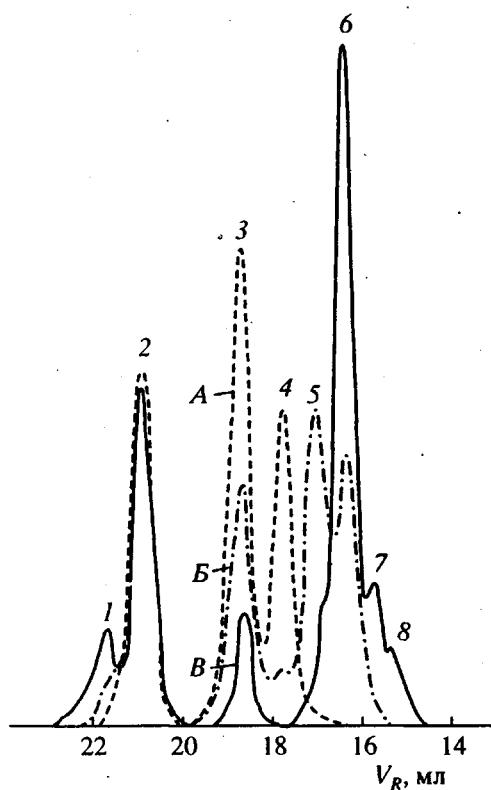


Рис. 1. Гель-хроматограммы реакционной смеси гомогенного синтеза ОКМ-2 в начале реакции (A), после 40%-ной конверсии (B) и по завершении реакции (C): 1 - пиридин, 2 - CH₂Cl₂, 3 - МЭГ, 4 - БХФ, 5 - полупродукт, 6 - 8 - ОКМ-2 с *n* = 1, 2 и 3 соответственно.

метакриловой кислоты (*цик*- и *транс*- к H₃C-группе).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены хроматограммы реакционной смеси гомогенного синтеза ОКМ-2 (БХФ : МЭГ : пиридин = 1 : 2 : 2.2) в начале реакции, после 40%-ной конверсии реагентов и после завершения реакции, а на рис. 2 – изменение концентраций компонентов при введении пиридина к смеси БХФ и МЭГ. Наиболее характерным является наличие на хроматограмме пиков с объемами элюирования 15.8 и 15.2 мл, соответствующих согласно калибровке по известным ОКМ высшим гомологам ОКМ-2 с *n* = 2 и 3. В реакционной смеси накапливается, а затем расходуется полупродукт реакции БХФ с МЭГ (пик 5)

CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂OOC(CH₂)₂O(CH₂)₂OCOCl, при этом его полное расходование достигается только после прогрева смеси при 40°C в течение 1 - 3 ч.

При введении БХФ к смеси МЭГ и пиридина на ранних стадиях скорость реакции лимитируется скоростью введения БХФ в систему, и полупродукт на хроматограммах не обнаруживается. По мере расходования МЭГ и акцептора скорость образования олигомера становится заметно ниже скорости введения БХФ и в смеси накапливается полупродукт (≤10%).

Таким образом, для гомогенных реакций БХФ с МЭГ в присутствии пиридина независимо от способа введения реагентов характерным является образование (наряду с ОКМ-2 со степенью олигомеризации *n* = 1) также некоторого количества высших олигомергомологов. В то же время в реакционной смеси отсутствуют какие-либо другие (помимо высокомолекулярных) побочные продукты. Типичный состав продуктов гомогенной реакции представлен в табл. 2 и 3.

Известно [9], что реакции синтеза карбонатов включают образование на медленной стадии ионных аддуктов хлорформиата с *трем*-аминами. Очевидно, что и в нашем случае сначала образуется аддукт БХФ с пиридином



который расходуется в целевой реакции с МЭГ и в побочных реакциях, приводящих в итоге к высшим гомологам. Можно утверждать, что такой побочной реакцией является реакция комплекса с водой, содержащейся в исходных реагентах (по данным ГЖХ дважды перегнанные БХФ и МЭГ содержат 0.1 - 0.4% воды). Гидролиз БХФ через аддукт с пиридином приводит к монохлорформиату диэтиленгликоля (МХФ), который со второй

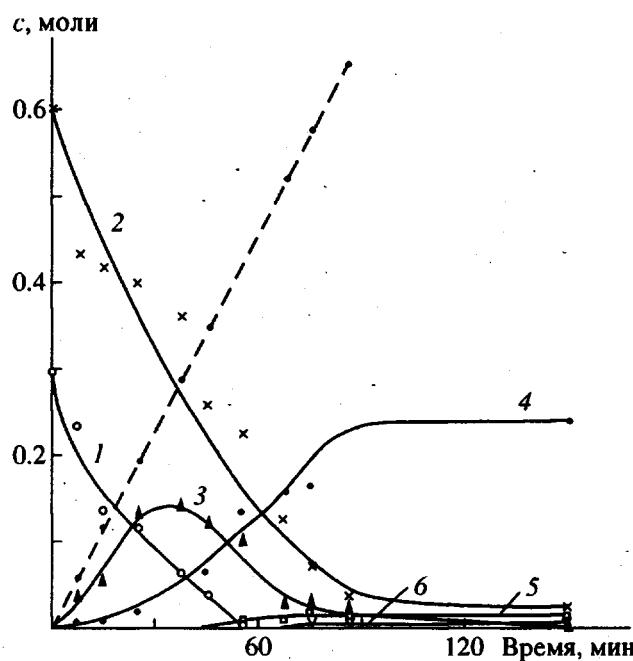
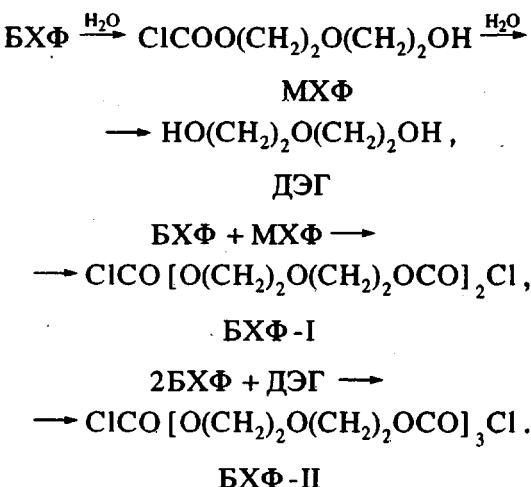


Рис. 2. Кинетика гомогенного синтеза ОКМ-2 при постепенном введении (штриховая прямая) пиридина в систему: 1 – БХФ, 2 – МЭГ, 3 – полупродукт, 4 - 6 – ОКМ-2 с $n = 1, 2$ и 3 соответственно.

молекулой БХФ дает БХФ-I. Конечный продукт гидролиза БХФ – диэтиленгликоль (ДЭГ) с двумя молекулами БХФ дает БХФ-II.



Поскольку БХФ участвует в двух реакциях – с МЭГ и водой, его расходование на начальных стадиях реакции (до полного исчерпания воды) происходит с большей скоростью, чем расход МЭГ (рис. 2, кривые 1 и 2). Далее БХФ и его гомологи БХФ-I и БХФ-II в конкурирующих реакциях с МЭГ через соответствующие аддукты с пириди-

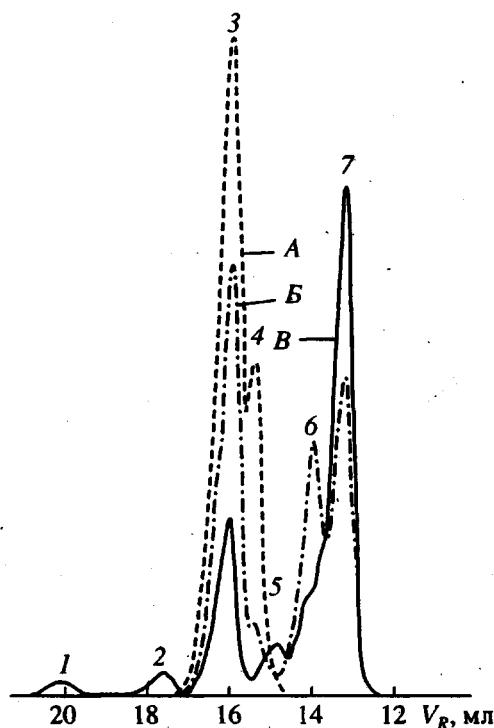


Рис. 3. Гель-хроматограммы органического слоя реакционной смеси гетерофазного синтеза ОКМ-2 в начале реакции (A), после введения 58% NaOH (B) и по завершении реакции (В): 1 – этиленгликоль, 2 – ДЭГ, 3 – МЭГ, 4 – БХФ, 5 – ДМЭГ, 6 – полупродукт, 7 – ОКМ-2.

ном образуют ОКМ-2 с $n = 1, 2$ и 3 . Этот вывод подтверждается содержанием в конечной реакционной смеси непрореагировавшего МЭГ в количестве, эквивалентном выходу олигомеров из БХФ-I и БХФ-II (рис. 2, кривые 2 и 5, 6). Общий выход высших олигомеромологов в стандартных условиях (10 - 17%) соответствует общему количеству влаги в исходных продуктах. Очевидно, что при полном исключении воды этим методом можно получить индивидуальный ОКМ-2 с $n = 1$ с практически количественным выходом.

В результате ранних исследований гетерофазного синтеза ОКМ-2 было показано [8], что по выходу и физико-химическим свойствам продукта оптимальным является прибавление 3 молей 20%-ного водного NaOH к смеси 1 моля БХФ и 3 молей МЭГ. На рис. 3 приведены типичные хроматограммы органической фазы реакционной

Таблица 3. Молекулярные характеристики олигомеров ОКМ-2

Катализатор	M_n	M_w	M_w/M_n	f_n	f_w	f_w/f_n
Пиридин	454	468	1.03	2.0	2.0	1.0
NaOH	404	415	1.03	1.97	1.99	1.01

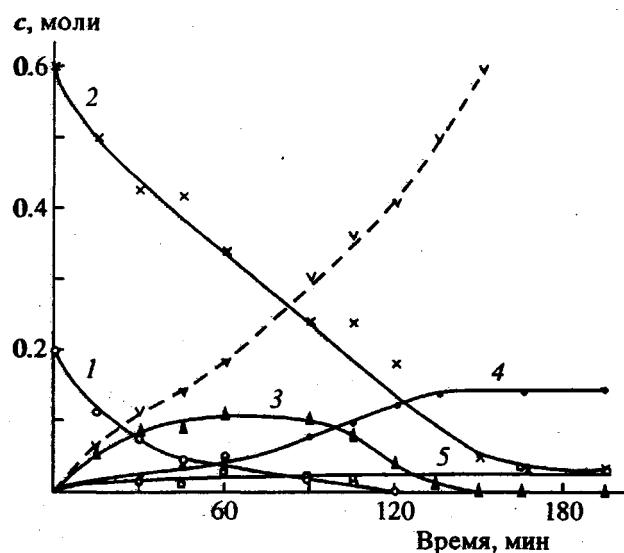


Рис. 4. Кинетика гетерофазного синтеза ОКМ-2 при постепенном введении (штриховая кривая) NaOH в систему; 1 - БХФ, 2 - МЭГ, 3 - полупродукт, 4 - ОКМ-2, 5 - ДМЭГ.

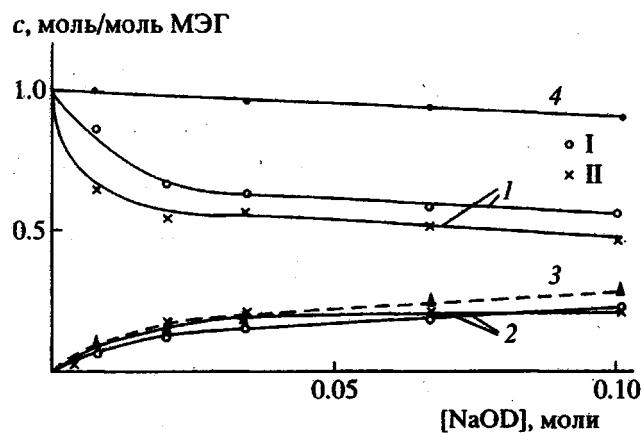
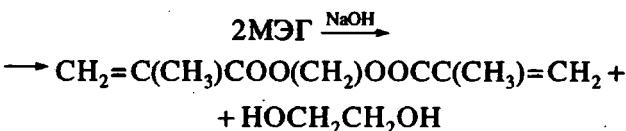


Рис. 5. Зависимость состава продуктов переэтерификации и гидролиза МЭГ от концентрации NaOD: 1 - МЭГ, 2 - ДМЭГ, 3 - этиленгликоль, 4 - метакриловая кислота (титрование); I - данные ГПХ, II - ПМР.

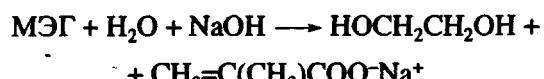
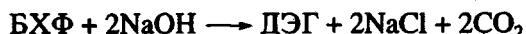
смеси по ходу синтеза. Состав продуктов в этом случае значительно отличается от приведенного выше для гомогенного метода синтеза: в органической фазе практически отсутствуют олигомеры-гомологи с $n > 1$ и обнаруживается новый продукт с $M \approx 200$, а в водной фазе наряду с ДЭГ содержится этиленгликоль. В то же время кинетические закономерности гомогенного и гетерофазного синтеза близки (рис. 2 и 4): более быстрое расходование БХФ по сравнению с МЭГ, накопление и расходование полупродукта и завершение целевой реакции после введения эквимольного количества акцептора.

Новым продуктом в гетерофазном синтезе является ДМЭГ, охарактеризованный спектральными методами и сравнением с независимо синтезированным образцом. Источником этого продукта может быть только МЭГ; с использованием модельных реакций было показано, что в данных условиях МЭГ подвергается катализируемой NaOH переэтерификации до ДМЭГ и этиленгликоля.



Довольно неожиданно оказалось, что в условиях модельной реакции переэтерификация МЭГ прекращается при достижении соотношения МЭГ : ДМЭГ : этиленгликоль = 2 : 1 : 1 ($[\text{МЭГ}]_0/[\text{NaOH}]_0 = 5 - 100$) (рис. 5), и данный факт обусловлен полным расходованием катализатора - NaOH. Это означает, что в гетерогенных условиях протекает еще одна побочная реакция - щелочной гидролиз МЭГ до этиленгликоля и метакриловой кислоты, которая и нейтрализует катализатор. Выход ДМЭГ (0.2 - 0.25 моля на 1 моль МЭГ) лишь слабо зависит от соотношения МЭГ/NaOH.

Таким образом, в условиях гетерофазной реакции БХФ с МЭГ и NaOH протекают четыре параллельные реакции: целевая с образованием ОКМ-2, щелочной гидролиз БХФ до ДЭГ, переэтерификация МЭГ до ДМЭГ и этиленгликоля и гидролиз МЭГ до этиленгликоля и метакриловой кислоты:



По аналогии с межфазными реакциями синтеза полизифиров из хлорангидридов кислот [10] механизм реакции образования ОКМ-2 предусматривает атаку аниона МЭГ на хлорформиатную группу. В результате побочных реакций образуется значительное количество гидроксилсодержащих продуктов, способных (в конкуренции с МЭГ) по реакциям с БХФ и затем с МЭГ давать высшие гомологи ОКМ-2, как это происходит в гомогенных условиях. Отсутствие гомологов в реакционной смеси позволяет утверждать, что взаимодействие БХФ с гидроксисоединениями возможно только при нахождении их в одной, органической фазе. Такая возможность реализуется практически только для аниона МЭГ, содержащего достаточно протяженный гидрофобный фрагмент, в то время как гидроксил-анион и ди-

нионы гликолей не способны к транспорту в органическую фазу. Гидролиз БХФ до ДЭГ протекает в основном на ранней гомогенной стадии реакции, когда содержание водного NaOH настолько мало, что фазового разделения не происходит. Это подтверждается тем, что дисбаланс по продуктам превращения БХФ (в органической фазе), реализующийся на ранних стадиях, остается примерно постоянным при дальнейшем введении щелочи (рис. 4).

После разделения фаз образуется как бы два независимых "реактора" – в органической фазе идут процессы с участием БХФ (продукты ОКМ-2 и ДЭГ), а в водной фазе образуются побочные продукты, при этом соотношение объемов этих "реакторов" определяется распределением МЭГ между фазами.

Различия в составе ОКМ-2, полученных в гомогенном и гетерофазном растворах, в значительной степени объясняют различия в свойствах олигомеров и сетчатых полимеров на их основе (табл. 1). Наличие высших олигомергомологов в продукте гомогенной реакции в присутствии пиридина объясняет его повышенную вязкость и плотность и меньшее теоретического содержание двойных связей, а также лучшие деформационно-прочностные свойства сетчатого полимера. Олигомер, полученный гетерофазным методом, содержит 10 - 20 мол. % полимеризационноспособного растворителя ДМЭГ, сополимеризация которого с ОКМ-2 приводит к сетчатому полимеру со значительно меньшими межузловыми расстояниями и следовательно более жесткому, чем

полимер на основе ОКМ-2, полученного в гомогенном синтезе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Шашкова В.Т., Западинский Б.И. // Тез. V Всесоюз. совещ. по полимерным оптическим материалам. Л., 1991. С. 84.
- Баркалов И.М., Брикенштейн А.А., Гольданский В.И., Кирюхин Д.П., Мунихес В.М., Радугина А.А. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 641.
- Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 207.
- Евсеев А.В., Марков М.А. // Квантовая электроника. 1994. Т. 21. № 5. С. 495.
- Каральник Д.М., Погоровская Т.Я., Сутугина Т.Ф. А. с. 1055514 СССР // Б. И. 1983. № 43.
- Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузнецов А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
- Берлин А.А., Кефели Т.Я., Стронгин Г.М., Маршавина Н.Л., Альтишуллер Ю.М., Коломазов Б.И., Ефимов А.В., Кара-Гиаур Н.В., Бодрова А.Н. А. с. 215497 СССР // Б. И. 1971. № 32.
- Берлин А.А., Коломазов Б.И., Стронгин Г.М., Ефимов А.В., Кефели Т.Я., Альтишуллер Ю.М., Буданов Ю.Н., Бобкова В.Н., Образцов Н.В., Рекшинский Я.Ю., Маркова В.В., Смирнов В.И., Шашкова В.Т. А. с. 732291 СССР // Б. И. 1980. № 17.
- Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967. С. 19.
- Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.

Mechanism of Formation of Oligo(carbonate methacrylate)s from Bis(Chloroformate)s of Glycols and Hydroxyl-Containing Telogens

V. T. Shashkova, T. V. Zelenetskaya, and B. I. Zapadinskii

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Composition of oligo(carbonate methacrylate)s formed by the reaction of diethylene glycol bis(chloroformate) with ethylene glycol monomethacrylate depends on the nature of catalyst, *tert*-amine or aqueous alkali. The type of catalyst controls the phase state of the reaction mixture and, as a consequence, a set of side reactions. For homogeneous reactions that take place in the presence of pyridine, the hydrolysis of bis(chloroformate) leading to the formation of higher oligomer homologs is the only side reaction. In a heterophase organoaqueous medium, alkali-catalyzed hydrolysis of telogen and its transesterification lead to ethylene glycol and the corresponding dimethacrylate. The presence of higher oligomer homologs in the product of homogeneous reaction is responsible for its higher viscosity and density and enhanced mechanical properties of the resulting network polymer.