

УДК 541.64:547(39+42)

## ПРЕВРАЩЕНИЯ АКРИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -ОКИСЕЙ, ИНИЦИИРУЕМОЙ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ<sup>1</sup>

© 2001 г. Б. А. Розенберг, Б. А. Комаров, Г. Н. Бойко, Э. А. Джавадян,  
Л. Л. Гурьева, А. И. Перехрест, Г. А. Эстрина

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 05.07.2000 г.  
Принята в печать 14.03.2001 г.

Установлено, что моно- и диакрилаты, содержащие протонодонорные группы, полимеризуются под действием алcoxсанинов – активных центров анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей. На двух модельных системах (фенилуретанэтиленакрилат + фенилглицидиловый эфир + диметилбензиламин и 2-гидроксиэтилакрилат + фенилглицидиловый эфир + диметилбензиламин) изучены кинетические закономерности процесса полимеризации. Предложен механизм реакции, включающий перенос активного центра полимеризации на протонодонорную группу молекулы мономера в каждом акте роста цепи с получением не карбоцепного, а гетероцепного полимера (полиэфира). Показано также, что полимеризация фенилуретанэтиленакрилата сопровождается образованием оксазолидона.

### ВВЕДЕНИЕ

Первичные и вторичные амины легко присоединяются к олефинам с электрофильтральными заместителями [1–3]. Эта реакция нуклеофильного присоединения (реакция Михаэля) существенно ускоряется протонодонорными соединениями, которые играют роль переносчика протона через образование тримолекулярных переходных комплексов [2]. Реакция протекает и в отсутствие каких-либо специальных добавок протонодонорных соединений. В данном случае роль протонодонорного соединения выполняет вторая молекула амина [3]. Эти реакции играют важную роль в процессах отверждения эпоксидно-аминных систем в присутствии модифицирующих олигомерных добавок с (мет)акрилатными<sup>2</sup> концевыми группами. В ходе отверждения подобные системы обычно претерпевают фазовое разделение. Наличие рассматриваемой выше реакции нуклеофильного присоединения аминов к (мет)акрилатам, протекающей доста-

точно быстро, приводит к тому, что дисперсная и матричная фазы оказываются химически связанны между собой. Таким образом, эта реакция может быть использована для регулирования межфазного взаимодействия в гетерофазных эпоксиаминных полимерах, модифицированных полимерами с (мет)акрилатными концевыми группами [3].

Оказалось, что аналогичный подход может быть использован для регулирования характера межфазного взаимодействия эпоксидных композиций полимеризационного типа, отверждаемых под действием третичных аминов. Активный растворящий центр в этих системах – алкоголят тетраалкиламмония может вызывать полимеризацию акрилатных модифицирующих добавок только определенной химической структуры [4]. Результаты проведенного нами исследования превращений различных (мет)акрилатов под действием активных центров анионной полимеризации эпоксидов составляют предмет настоящей работы. С целью упрощения методики исследование полимеризации акрилатов проводилось в основном с использованием модельных монофункциональных (мет)акрилатов. Активные центры полимеризации также генерировались с помощью модельной системы третичный амин – моноэпоксид.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-03-97007).

<sup>2</sup> Здесь и далее под этим термином подразумеваются производные как акриловой, так и метакриловой кислот.

E-mail: rozen@icp.ac.ru (Розенберг Борис Александрович).

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики использованных соединений

Соединение	<i>M</i>	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	<i>T<sub>кип</sub></i> , °C/Па	<i>n<sub>D</sub><sup>20</sup></i>
ПБУА	2545	1.02	—	1.5365
ГЭА	116	1.011	190	1.4548
ГЭМА	130	1.073	67/467	1.4530
ДГЭБА	378	1.16	180/533	1.2500
ФГЭ	150	1.1140	109/666	1.5300
ДМБА	135	0.8960	185	1.4485
ДХБ	147	1.3046	180–183	1.5518
Нонилакрилат	194	0.8785	76/27	1.4375
ФУЭА	235	1.0	—	—
ЭБК	419	1.209	—	1.467
ИПС	60	0.7855	82.2	1.3776

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества: 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), полипропиленгликоль-бис-(толуилендиуретанэтилакрилат) (ПБУА) производства фирмы "Air Products and Chemicals, Inc.", этиленгликоль-бис-(карбонатэтилметакрилат) (ЭБК) и диглицидиловый эфир бисменола А (ДГЭБА) использовали без дополнительной очистки.

Фенилуретанэтилакрилат (ФУЭА) синтезировали путем взаимодействия эквимольных количеств фенилизоцианата с ГЭА без катализатора в запаянной ампуле при 60°C в течение 10 суток.

Очистку нонилакрилата, фенилглицидилового эфира (ФГЭ), диметилбензиламина (ДМБА), одихлорбензола (ДХБ), изопропилового спирта (ИПС) проводили согласно работе [3]. Физико-химические характеристики использованных веществ приведены в табл. 1 и 2.

Кинетические исследования реакций осуществляли с помощью изотермической калориметрии на приборе ДАК 1-1 с помощью метода, описанного нами ранее [3]. В расчетах использовали удельную теплоту раскрытия эпоксидных и акрилатных групп, равную 92.0 [4] и 75.2 кДж/моль [5]. Для предотвращения термически инициируемой радикальной полимеризации реакции проводили в присутствии добавок нитроксильного радикала (2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксил). При этом

установлено, что присутствие добавки нитроксильного радикала не влияет на кинетику процесса.

ММ полимеров измеряли с помощью ГПХ на хроматографе фирмы "Waters" с рефрактометрическим (DR 410) и ультрафиолетовым (PDA 996) детекторами. Использовали колонку размером 25 × 4 мм, заполненную сферическим силикагелевым сорбентом "Silasorb – 600. SPH, 5 меш". Элюентом служили 1,4-диоксан марки "для спектроскопии" фирмы Sigma Chemical Co." и ТГФ квалификации ч.д.а., очищенный от пероксидов и перегнанный над КОН. Для спектральных измерений использовали рабочий интервал длины волн 230–290 нм для ТГФ и 210–290 нм для 1,4-диоксана. По пику с длиной волны 210–213 нм идентифицировали двойную связь в акрилатах. Анализ проводили при температуре колонки 35°C, скорости элюирования 0.3 мл/мин. Средние ММ вычисляли с помощью калибровочного графика по ПС-стандартам.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord IR-75" в интервале 4000–400 см<sup>-1</sup> в капле, помещенной между стеклами КВг. Для определения концентрации двойных связей ( $\nu = 810 \text{ см}^{-1}$ ) в качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения карбонильной группы  $\nu = 1720 \text{ см}^{-1}$ .

Концентрацию двойных связей в исходных мономерах и синтезированных олигомерах определяли также методами каталитического гидрирования в тонком слое [6] и озонирования на анализаторе

Таблица 2. Физико-химические характеристики мономеров и олигомеров\*

Образец	Элементный анализ, мас. %			$[C=C] \times 10^3$ , моль/г	$[OH] \times 10^3$ , моль/г
	C	H	N	гидрирование	химический анализ
ГЭА-ФГЭ-ДМБА	54.97	7.62	1.31	0.78	0.88
$[ГЭА] : [ФГЭ] = 9.7$				0.70**	2.79**
$[ФГЭ] : [ДМБА] = 1$					
$T = 80^\circ\text{C}, t = 96$ ч					
ГЭА	50.47/51.72	7.17/6.90		8.58/8.62	9.04/8.62
ГЭМА	56.01/55.38	7.17/7.69		7.65/7.69	7.39/7.69

\* В числителе приведены данные эксперимента, в знаменателе – расчетные данные.

\*\* Данные ИК-спектроскопии.

двойных связей АДС-4М [7]; концентрацию групп-OH – химическим методом по реакции уретанообразования [8].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре ЯМР AC-200 P фирмы "Bruker". Для измерений готовили насыщенные растворы исследуемых веществ в  $\text{CCl}_4$ . Спектры регистрировали при  $25^\circ\text{C}$  с накоплениями сигналов (600 циклов).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования показали, что акрилаты, использованные нами для исследования, по реакционной способности могут быть разделены на две группы: содержащие в своем составе протонодонорные группы (ГЭА, ГЭМА, ФУЭА и ПБУА) и не содержащие таковых (нонилакрилат и ЭБК). В среде полимеризующейся  $\alpha$ -окиси акрилаты второй группы оказались инертными (рис. 1, кривая 5). Реакция не протекает и в присутствии специально добавленных низкомолекулярных протонодонорных соединений (рис. 1, кривая 4). В то же время акрилаты, содержащие в своей структуре уретановые или гидроксильные группы, способны к взаимодействию с активным центром анионной полимеризации  $\alpha$ -окисей, представляющим собой аллоксианион [5] (рис. 1, кривые 1–3).

Как видно из рис. 1, тепловыделение для кривых 1–3 существенно превышает теоретически ожидаемое при раскрытии эпоксидных групп, что однозначно свидетельствует о том, что в наблюдаемое тепловыделение вносят вклад экзотермические реакции акрилатных групп ГЭА, ФУЭА и ПБУА. Так, при использовании эквифункциональных количеств ПБУА, ДГЭБА и ДМБА в результате ре-

акции выделяется на ~40% тепла больше, чем ожидаемое количество тепла при раскрытии 1 моль эпоксидных групп (рис. 1, кривая 3). Оценка количества выделившегося тепла в системе с эквимольным количеством ФГЭ и ДМБА и с 8-кратным мольным избытком ГЭА (рис. 1, кривая 1) показывает, что в результате выделяется почти в

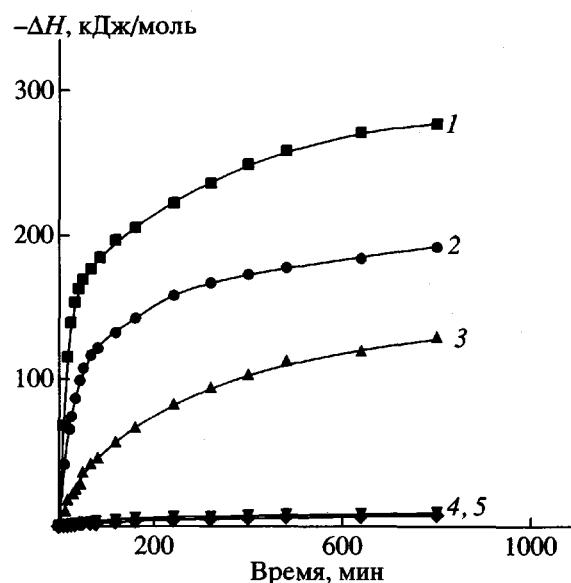


Рис. 1. Кинетика выделения тепла при полимеризации ГЭА (8.1 моль/л) (1), ФУЭА (3.7 моль/л) (2), ПБУА (0.8 моль/л) (3), нонилакрилата (3.6 моль/л) + ИПС (0.52 моль/л) (4), нонилакрилата (3.7 моль/л) (5) при  $50^\circ\text{C}$  под действием эквимольных добавок ФГЭ + ДМБА (1–3) и ДГЭБА + + ДМБА (4, 5).  $[ДМБА] = 0.71$  (1), 0.43 (2), 0.6 (3), 0.54 (4) и 0.55 моль/л (5). Значения  $\Delta H$  рассчитаны на 1 моль эпоксидных групп.

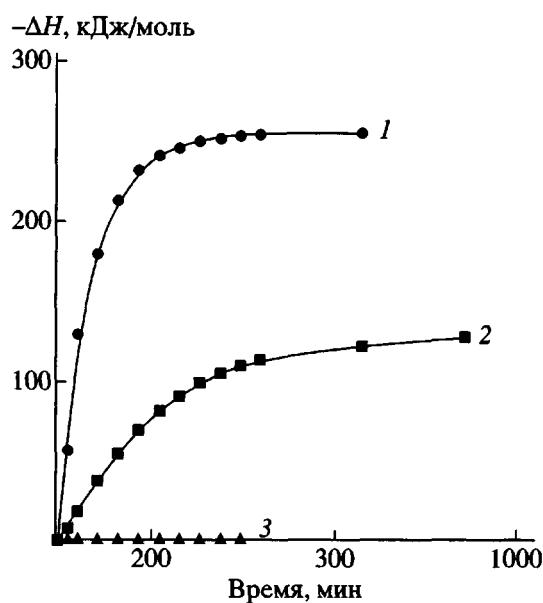


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ГЭМА (6.39 моль/л) под действием эквимольных смесей ФГЭ + ДМБА (0.59 моль/л) (1, 2) и ИПС + ДМБА (0.59 моль/л) (3) при 80 (1, 3) и 66°C (2).

3 раза большее тепла по сравнению с мольной теплотой раскрытия эпоксигрупп. Глубина превращения по акрилатным группам за 24 ч составляет ~30%. Глубину превращения акрилатных групп оценивали по наблюдаемому тепловыделению за вычетом теплоты раскрытия эпоксидных групп в

предположении, что последние полностью прореагировали.

Следует подчеркнуть, что проведение реакции исследованных акрилатов только с третичным амином и его эквимольной смесью со спиртом при 50–80°C не приводит к какому-либо тепловыделению. Реакция протекает только при добавлении совместно третичного амина и эпоксидного компонента. Аналогичные результаты получены и при полимеризации системы ГЭМА–ФГЭ–ДМБА (рис. 2).

Приведенные факты однозначно свидетельствуют об участии акрилатных групп в химических превращениях в исследованных системах (рис. 1 и 2). При этом реакции с участием акрилатных групп в данных условиях безусловно протекают по ионному, а не радикальному механизму.

Скорость реакции протонсодержащих акрилатов и предельная глубина их превращения зависят от концентрации эквифункциональной смеси третичного амина с эпоксидным соединением и возрастает при увеличении последней, равно как и при росте начальной концентрации акрилата (рис. 3 и 4 и табл. 3).

Как видно из рис. 3 (кривые 1–2) и 4, при низких концентрациях инициатора (ДМБА + ФГЭ) кинетические кривые имеют S-образный вид. При высоких концентрациях инициатора (рис. 1, кривые 1–3 и рис. 3, кривая 4) реакция развивается

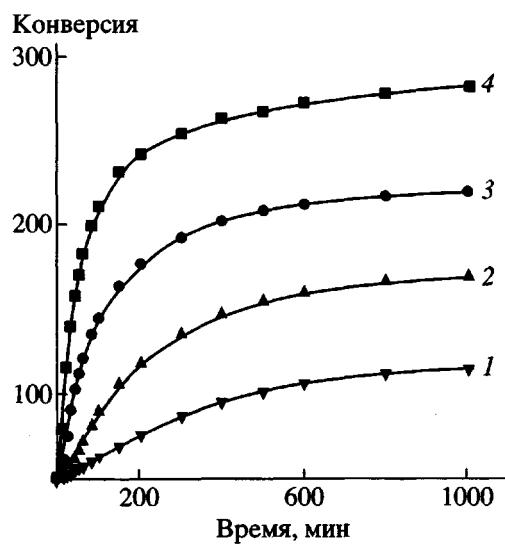


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации ФУЭА (1.78 моль/л) под действием эквимольной смеси ФГЭ + ДМБА в среде ДХБ при 60°C. [ДМБА] = 0.095 (1), 0.182 (2), 0.26 (3) и 0.47 моль/л (4).

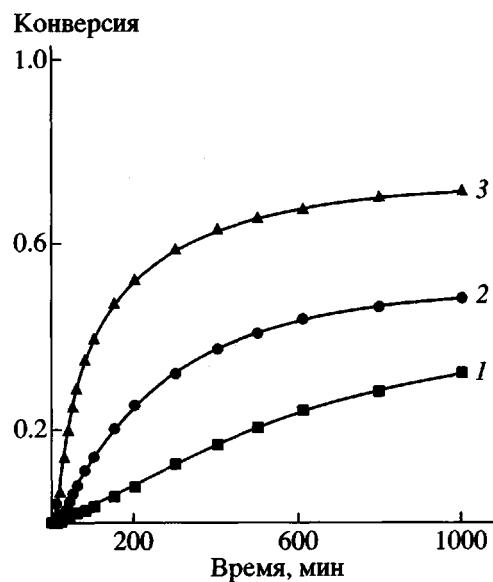


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации ФУЭА под действием эквимольной смеси ФГЭ и ДМБА в среде ДХБ при 50°C и соотношении  $[ФУЭА]_0 : [ФГЭ]_0 = 10$ .  $[ФУЭА] = 1.01$  (1), 1.83 (2) и 2.5 моль/л (3).

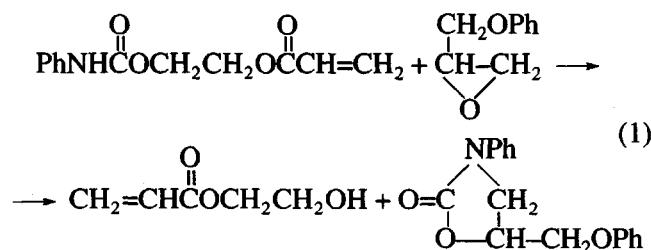
с максимальной скоростью с самого начала. Такой характер кинетических кривых связан с медленным накоплением алcoxианионов – активных растущих центров анионной полимеризации эпоксидов [5].

Все кинетические кривые имеют характерный вид: после достижения высокой скорости реакции, которая наблюдается либо с самого начала процесса, либо после небольшого индукционного периода, реакция развивается со значительно более низкой и практически постоянной скоростью, не зависящей от концентрации инициирующей системы (рис. 3). Эти факты свидетельствуют о достаточно сложном механизме изучаемого процесса и о наличии определенного "компенсационного" эффекта между скоростью расходования мономера и скоростью накопления активных растущих центров, механизм которого пока остается не ясным.

Анализ продуктов реакции (рис. 5) при полимеризации ФУЭА выявил кроме ожидаемого образования олигомеров ФУЭА, непрореагировавшего мономера (время удерживания  $\tau = 8.31$  мин) и ФГЭ ( $\tau = 8.63$  мин), также и образование в этой системе 2-гидроксиэтилакрилата ( $\tau = 9.4$  мин). Молекулярно-массовые характеристики олигомера приведены в табл. 4. Оказалось, что термообработка олигомера при  $100^\circ\text{C}$  в течение 7 ч приводит не к росту ММ, как следовало бы, а к ее падению за счет протекания дополнительных реакций с участием олигомера. Причина этого явления будет обсуждена в нашей следующей публикации.

Путем двукратной промывки продукта реакции 10-кратным избытком этилового спирта удается практически полностью удалить низкомолекулярные продукты. При этом, в соответствии с ожидаемым, возрастает средняя степень полимеризации олигомера, и ММР стремится к наиболее вероятному (табл. 4, третья строка).

Наличие ГЭА в продуктах изучаемой реакции свидетельствует о протекании в изученных условиях процесса образования N-фенил-3-фенокси-метил-2-оксазолидона



Пик на хроматограмме с  $\tau = 8.00$  мин (рис. 5) по ММ соответствует этому продукту. Реакция образования оксазолидона и спирта при взаимодействии

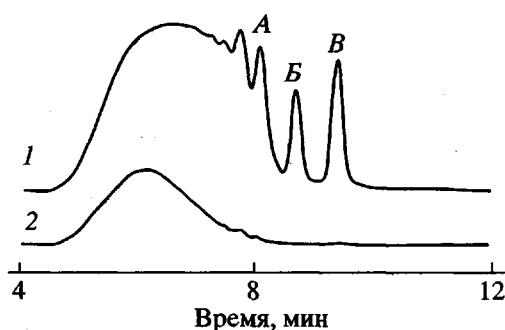
**Таблица 3.** Глубина превращения акрилатных групп  $\alpha$  в реакции полимеризации ФУЭА под действием эквимольной смеси ФГЭ и ДМБА в среде ДХБ при 50°C. Продолжительность реакции 1000 мин

[ФУЭА] <sub>0</sub> , моль/л	[ФУЭА] <sub>0</sub> : [ФГЭ] <sub>0</sub>	$\alpha$
1.01	10	0.27
1.83	10	0.34
2.50	10	0.55
3.1	10	0.66
3.24	13.5	0.91

ствии уретана с эпоксидом в условиях, близких к используемым в настоящей работе, хорошо известна [9, 10].

Рассмотренные выше экспериментальные факты однозначно свидетельствуют о том, что реакция (1) ответственна за образование ковалентно-связанной межфазной границы в процессах отверждения диэпоксидов с модифицирующими добавками уретанакрилатов, сопровождающихся микрофазовым разделением.

Следует отметить, что двойные связи при этом не расходуются, в частности, ГЭА, который образуется в исследуемой модельной реакции, может быть легко удален при отмыивке продукта этиловым спиртом. Исследование исходных реагентов и продуктов реакции рефрактометрическим и УФ-детекторами позволило установить, что в продуктах олигомеризации, отмытых от непрореагировавших исходных реагентов и ГЭА (рис. 5), содержатся двойные связи, однако их концентрация намного ниже, чем в мономере. Этот результат означает, что образующиеся олигомерные молекулы



**Рис. 5.** ГПХ-хроматограммы продукта реакции ФУЭА (3.87 моль/л) с ФГЭ (0.38 моль/л) и ДМБА (0.38 моль/л) при 70°C в течение 70 ч (1), продукта реакции, отмытого от низкомолекулярной фракции этиловым спиртом (2). Пики А, Б, В – N-фенил-3-феноксиметил-2-оксазолидон, ФГЭ, ГЭА соответственно.

**Таблица 4.** Молекулярные характеристики продуктов превращения ФУЭА под действием эквимольной смеси ФГЭ и ДМБА

Опыт, №	T, °C	Время, ч	[ФУЭА] <sub>0</sub> : [ФГЭ] <sub>0</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
1	70	70	10	1020	2260	2.2
2*	70	70	10	1300	2600	2.1
3**	70	70	10	930	2030	2.2
4***	50	24	9.8	1473	3024	2.05

\* Олигомер 1 дополнительно выдержан в течение 7 ч при 100°C.

\*\* Олигомер 1 обработан двумя порциями 10-кратного избытка этилового спирта при комнатной температуре.

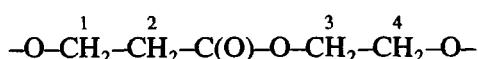
\*\*\* Олигомер на основе ГЭА.

лы (или часть из них) содержат в качестве концевой группы двойные связи.

Аналогично ФУЭА ведет себя и ГЭА (рис. 6а и табл. 3), который реагирует с алcoxиланионами с образованием олигомерных продуктов, также содержащих в своем составе двойные связи.

Анализ ИК-спектров продуктов олигомеризации ГЭА дает возможность прямо установить наличие в них двойных связей (деформационные колебания при  $\nu = 810 \text{ см}^{-1}$  и валентные колебания при  $\nu = 1615$  и  $1635 \text{ см}^{-1}$ ). Продукт олигомеризации содержит также гидроксильные группы (валентные колебания с  $\nu = 3420 \text{ см}^{-1}$ ), однако их концентрация существенно ниже, чем в исходном мономере. Результаты количественных измерений концентрации указанных групп приведены в табл. 2. Сравнение результатов анализа двойных связей и гидроксильных групп различными методами показало, что метод гидрирования является практически идеальным для определения двойных связей, тогда как озонолиз и ИК-спектроскопия дают несколько заниженные результаты. Анализ содержания гидроксильных групп путем осуществления реакции уретанообразования также является вполне удовлетворительным, тогда как ИК-спектроскопия дает существенно завышенные результаты.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H олигомеров ГЭА и ФУЭА приведены на рис. 6. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H олигомера ГЭА наблюдаются сигналы с  $\delta$ , м. д.: 4.12 (1Н уш. м.), 3.58 (4Н уш. м.), 3.47 (5Н уш. м.) и 2.42 (2Н уш. м.). Положение сигналов и анализ соотношения интегральных интенсивностей свидетельствуют о наличии в продукте олигомеризации ГЭА четырех неэквивалентных метиленовых групп, что соответствует фрагменту цепи



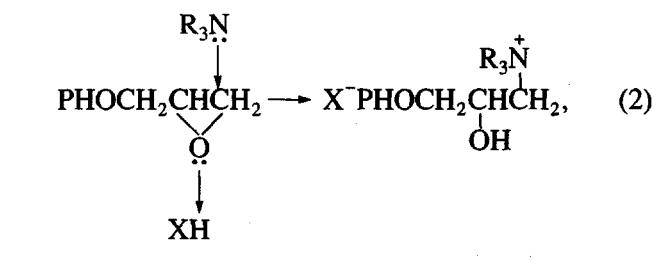
При этом полностью отсутствуют сигналы групп  $-\text{CH}_2=\text{CH}-$  ( $\delta = 1\text{--}2$  м. д.), которые должны были

бы появиться, если бы реакция олигомеризации протекала с образованием карбоцепного полимера. Каждая молекула продукта олигомеризации ГЭА содержит также и винильные группы  $-\text{CH}_2=\text{CH}-$  ( $\delta = 5.5\text{--}6.1$  м. д.) (рис. 6а).

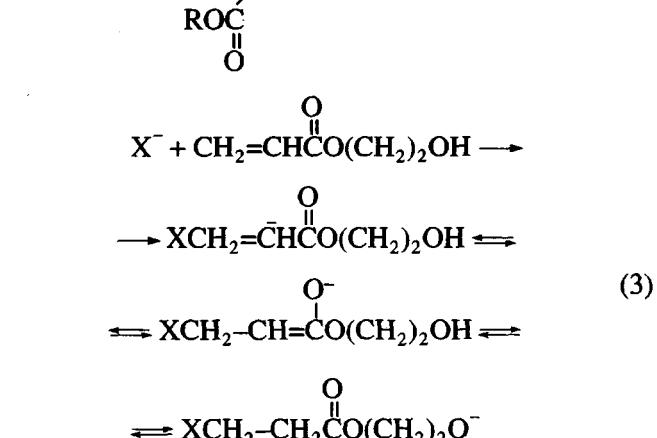
По существу аналогичные выводы могут быть сделаны и при анализе спектров ЯМР <sup>1</sup>H продукта олигомеризации ФУЭА (рис. 6б). Наличие, однако, сигналов с  $\delta = 2.16$  и 1.96 м. д. свидетельствует о существовании в анализируемом продукте также и карбоцепных структур  $-\text{CH}_2=\text{CH}-$  (~30%).

Полученные экспериментальные результаты могут быть непротиворечиво объяснены протеканием в изученных системах следующих основных реакций.

Инициирование [4, 11–13]:



где X = RO-, N-, R =  $\text{CH}_2=\text{CHCO(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_2$



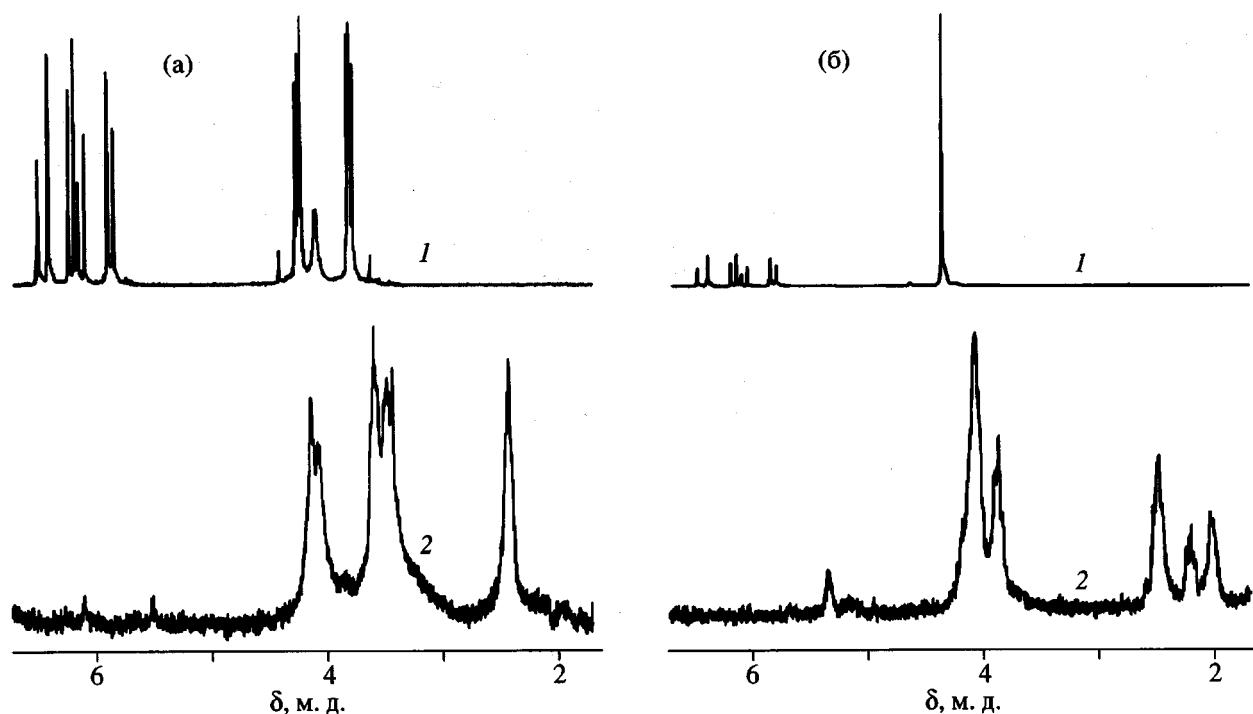
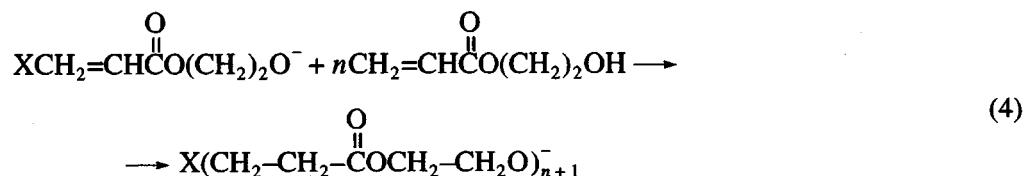
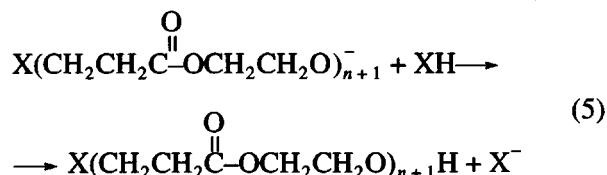


Рис. 6. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  мономеров ГЭА (а) ФУЭА (б) (1) и продуктов их олигомеризации (2).

Рост цепи:



Передача цепи на мономер:



Особенность химического строения акрилатов, полимеризующихся под действием алкоголятов, связана с их способностью к таутомерным превращениям за счет резонансной стабилизации аниона, образующегося при присоединении алкосианиона к мономеру, а также вследствие внутримолекулярного переноса протона, которые реализуются в каждом акте присоединения мономера к активному центру (реакция (3)). При этом образуется не традиционный карбоцепной полимер за счет раскрытия двойной связи, а гетероцепной полимер вследствие переноса активного центра на гетероатом. Очевидно, что в отсутствие

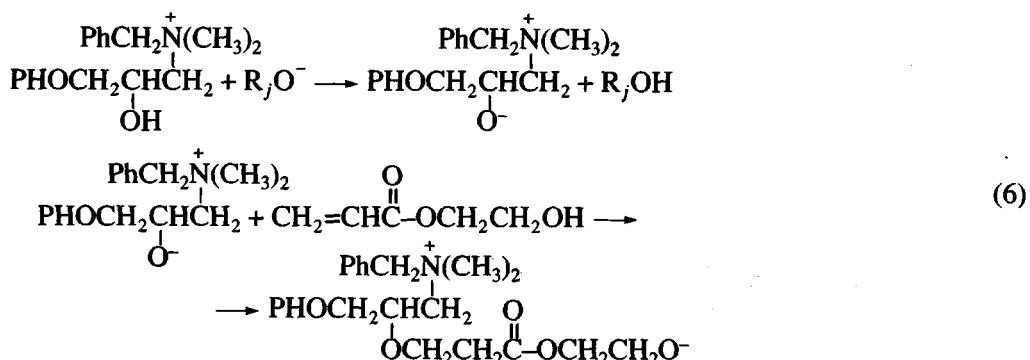
протонодоноров в составе молекулы акрилата подобные превращения невозможны из-за термодинамической невыгодности образования высокореакционноспособного карбаниона из сравнительно стабильного алкосианиона.

Образование карбоцепных фрагментов при полимеризации ФУЭА, вероятно, имеет место за счет параллельно протекающей радикальной полимеризации мономера в отсутствие добавки ингибитора. Возможно также, что эти звенья образуются и при анионной полимеризации, если присоединение следующей молекулы мономера к первоначально образовавшемуся карбаниону протекает быстрее, чем передача протона.

Предложенный выше механизм полимеризации акрилатов, содержащих активный атом водорода (реакции (2)–(5)), подтверждается анализом олигомеров (табл. 2). Как и следовало ожидать, каждая молекула образующегося олигомера содержит одну двойную связь и одну гидроксиль-

ную группу. В то же время результаты элементного анализа показывают, что содержание углерода ощутимо выше, чем в мономере. Кроме того, в олигомере обнаружено небольшое количество азота. Наконец, обращает на себя внимание также факт несколько более низкого содержания на ~3% углерода в обоих мономерах. Последнее, вероятно, связано с присутствием примеси этиленгликоля в мономерах, который используется

при их получении. Первые же два факта объясняются участием гидроксильной группы противоиона в акте передачи растущей цепи  $R_1O^-$  (реакция (6)). Протекание этого элементарного акта приводит к тому, что часть молекул олигомера содержит в качестве концевой группы фрагмент, образованный из молекул ДМБА и ФГЭ. Полимеризация таких молекул протекает на цвиттер-ионном активном центре.



Сделанные выше утверждения однозначно вытекают из следующих простых расчетов.

Мольная доля таких концевых групп в продукте реакции (6) описывается простой формулой

$$a_2 = \frac{(\varphi - \varphi_1)m_1}{(\varphi_2 - \varphi_1)m_2} a_1, \quad (7)$$

где  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi$  – массовые проценты углерода в молекулах ГЭА, ДМБА + ФГЭ и продукта реакции (6);  $m_1$  и  $m_2$  – молекулярные массы ГЭА и ДМБА + ФГЭ соответственно;  $a_1$  – мольное отношение ГЭА к эквифункциональной смеси ДМБА + ФГЭ в исходной реакционной системе. Расчет по данным, приведенным в табл. 2, дает величину  $a_2 = 0.003$ . Это означает, что из исходно взятого 1 моля смеси ДМБА + ФГЭ всего лишь 0.3 мол. % макромолекул в продукте олигомеризации были получены по реакции (6) и содержат фрагменты противоиона (ДМБА + ФГЭ). Учитывая, что в противоионе имеется один атом азота, аналогичным образом можно по вычисленной величине  $a_2$  рассчитать содержание азота в образовавшемся олигомере

$$N = \frac{A_N}{a_1 m_1 + a_2 m_2} \quad (8)$$

Здесь  $A_N$  – атомная масса азота. Как и следовало ожидать, полученная величина  $N = 0.0124$  хорошо согласуется с экспериментально найденным зна-

чением содержания азота в олигомере, равным 0.0131 (табл. 2).

Таким образом, в настоящей работе обнаружено, что акрилаты, содержащие в составе молекулы протонодонорные группы, способны в условиях анионной полимеризации эпоксидов под действием третичных аминов полимеризоваться с образованием гетероцепочных полимеров. Аналогичная реакция анионной полимеризации акриламида, приводящая к образованию поли- $\beta$ -аланина была известна ранее [14]. Когда указанная работа была закончена, из доклада проф. Т. Кадокава на 38 Макромолекулярном симпозиуме ИЮПАК одному из авторов настоящей работы стало известно, что результаты, аналогичные нашим, были ранее получены японскими авторами [15], однако с использованием традиционных анионных инициаторов. Подробное обсуждение механизма анионной полимеризации акрилатов, содержащих активные атомы водорода, под действием различных анионных инициаторов будет сделано нами в последующей публикации.

Авторы выражают благодарность Т. Кадокава за предоставление ценной информации и Я.И. Эстрину за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patai S., Rappoport Z. The Chemistry of Alkenes / Ed. by Patai S. New York: Wiley, 1964.

2. Shenhav H., Rappoport Z., Patai S. // J. Chem. Soc. 1970. P. 469.
3. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 2. С. 237.
4. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Перехрест А.И., Розенберг Б.А. Заявка на патент РФ 2000107629 от 30.03.2000 г.
5. Rozenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 75. P. 113.
6. Разумовский С.Д., Зеленов Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. С. 71, 212.
7. Rylander P.N. Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals. New York: Acad. Press, 1967.
8. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
9. Iwakura Y., Izawa S. // J. Org. Chem. 1964. V. 29. P. 379.
10. Панкратов В.А., Френкель Ц.М., Файнлейб А.М. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 6. С. 1018.
11. Комаров Б.А., Куц П.П., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 8. С. 1747.
12. Куц П.П., Лагодзинская Г.В., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 9. С. 708.
13. Куц П.П., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 312.
14. Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3760.
15. Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K. // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.

## Transformations of Acrylates under the Action of Active Sites of $\alpha$ -Oxide Polymerization Initiated by Tertiary Amines

B. A. Rozenberg, B. A. Komarov, G. N. Boiko, E. A. Dzhavadyan,  
L. L. Gur'eva, A. I. Perekhrest, and G. A. Estrina

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia.*

**Abstract**—It was shown that mono-and diacrylates containing proton-donating groups polymerize under the action of alkoxy anions—the active sites of anionic polymerization of  $\alpha$ -oxides. The kinetic regularities of the process under examination were studied for two model systems (phenylurethaneethylene acrylate–phenylglycidyl ether–dimethylbenzylamine and 2-hydroxyethyl acrylate–phenylglycidyl ether–dimethylbenzylamine). The mechanism of the reaction under study was advanced which includes the transfer of the active site of polymerization to the proton-donating group of a monomer in each event of chain propagation to yield a hetero-chain polymer (polyester) instead of a carbon-chain one. It was also demonstrated that the polymerization of phenylurethaneethylene acrylate is accompanied by the formation of oxazolidone.