

УДК 541(64+515):542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2-[1-(2-МЕТОКСИЭТОКСИ)ЭТОКСИ]ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА – ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ АЦЕТАЛЬМЕТАКРИЛАТОВ

© 2002 г. В. В. Анненков, Е. Н. Даниловцева, О. В. Высоцкая,  
Л. А. Опарина, А. И. Михалева, Б. А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

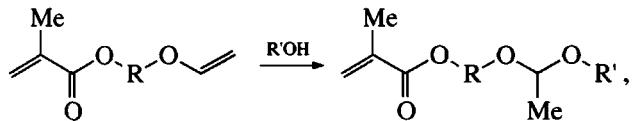
Поступила в редакцию 17.04.2002 г.  
Принята в печать 15.05.2002 г.

Изучена радикальная полимеризация 2-[1-(2-метоксиэтокси)этокси]этилметакрилата как представителя нового класса мономеров – ацетальметакрилатов, легко получаемых реакцией винилоксиорганилметакрилатов со спиртами. Обнаружено образование сшитых полимеров за счет реакции диспропорционирования (симметризации) ацетальных групп в мономере и полимере. Найдены условия образования растворимых полимеров, способных к сшиванию при испарении растворителя. Установлена повышенная реакционная способность 2-[1-(2-метоксиэтокси)этокси]этилметакрилата в сополимеризации со стиролом, по сравнению с метил- и бутилметакрилатами, что объяснено способностью подобных мономеров к самоассоциации.

Исследование реакции электрофильного присоединения спиртов к винилоксиорганилметакрилатам [1] открыло путь к новому классу мономеров – ацетальметакрилатам

тальметакрилатов – 2-[1-(2-метоксиэтокси)этокси]этилметакрилата (I), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ



где R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, CH(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R' = Me, Et, i-Pr, n-Bu, t-Bu, CHF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>, CH≡C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Возможность использования различных спиртов в этой реакции позволяет синтезировать практически неограниченный набор мономеров, содержащих разнообразные функциональные группы. Настоящая работа посвящена изучению радикальной полимеризации характерного представителя аце-

тальметакрилатов – 2-[1-(2-метоксиэтокси)этокси]этилметакрилата (I), R = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, R' = MeO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Соединение I с  $T_{\text{кип}} = 96\text{--}98^{\circ}\text{C}/266 \text{ Па}$  и  $n_D^{20} = 1.4398$  получали реакцией 2-винилоксиэтилметакрилата с 2-метоксиэтанолом в присутствии трифторуксусной кислоты [1]; товарные стирол и 1-винилимидазол очищали вакуумной перегонкой. Полимеризацию проводили в ампулах в атмосфере аргона. Полученные полимеры промывали диэтиловым эфиrom и сушили в вакууме до постоянной массы. Степень набухания образцов определяли гравиметрически при 20°C. Состав сополимеров с 1-винилимидазолом определяли по данным элементного анализа на азот, со стиролом – с помощью ИК-спектроскопии по полосам поглощения при 1730 см<sup>-1</sup> (звенья I) и 696 см<sup>-1</sup> (звенья стирола). Константы сополимеризации рассчитывали по методу [2], модифицированному в соответствии с ра-

E-mail: Annenkov@home.isu.ru (Анненков Вадим Владимирович).

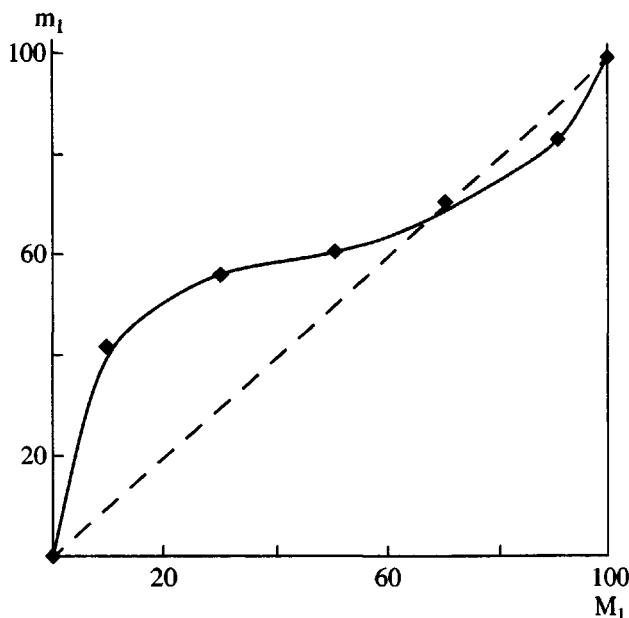


Рис. 1. Зависимость состава сополимера I ( $m_1$ )—стирол от состава исходной мономерной смеси (мол. %). Точки – экспериментальные данные, кривые вычислены путем численного интегрирования уравнения Файнемана–Росса.

ботой [3] для получения уравнения, симметричного относительно  $r_1$  и  $r_2$

$$(1/\sqrt{kx}) - \sqrt{kx} = \sqrt{k/x}r_2 - \sqrt{x/k}r_1,$$

где  $k = \frac{M_2^0 m_1}{M_1^0 m_2}$ ,  $x = \frac{M_1}{M_2}$ ,  $M_i^0$ ,  $M_i$ ,  $m_i$  – доля мономера в исходной смеси, в реакционной смеси по окончании процесса и в сополимере соответственно. Величины  $r_1$  и  $r_2$  находили с помощью процедуры нелинейного метода наименьших квадратов, описанной в работе [3]. Для расчета использовали данные по сополимеризации при средних значениях выхода сополимеров (20–40%). На основе полученных констант сополимеризации рассчитывали теоретический состав сополимера путем численного интегрирования уравнения Файнемана–Росса. Вычисленный состав сополимеров близок к экспериментальному (рис. 1), что свидетельствует о правильности определения  $r_1$  и  $r_2$ .

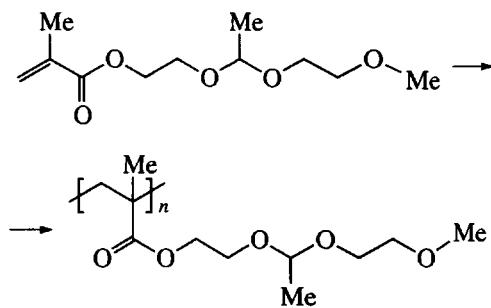
Исследование низкомолекулярных продуктов, образующихся при сшивании мономера, проводили на образце, полученном полимеризацией со-

единения I в массе с добавлением 0.5 мас. % ДАК при 60°C в течение 24 ч. Полимерный блок измельчали и помещали в прибор для вакуумной дистилляции, нагревали до 60°C при 0.01 мм рт. ст., летучие продукты конденсировали в ловушке, охлаждаемой жидким азотом.

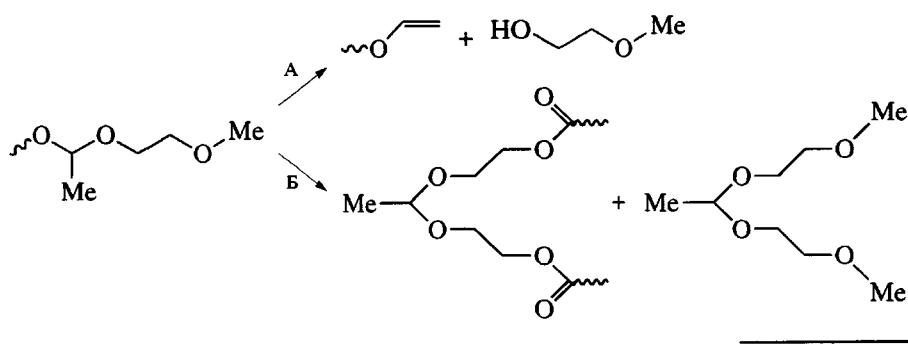
ИК-спектры записывали на спектрометре “Bruker IFS-25” для таблеток с KBr или пленок, отлитых на поверхности пластин из KBr. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре “Bruker DPX-400” в дейтерированном ацетоне, в качестве стандарта использовали ГМДС.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация соединения I под действием ДАК (табл. 1) приводит к пластичному продукту белого цвета, не растворимому в органических растворителях и воде. В ИК-спектре продукта полимеризации наблюдаются характерные полосы поглощения, соответствующие гомополимеру I: 1730  $\text{cm}^{-1}$  (COOR), 1033, 1070, 1102, 1140, 1195  $\text{cm}^{-1}$  (ацеталь и простой эфир). Полосы поглощения виниловой группы (1638, 991  $\text{cm}^{-1}$ ) исчезают. Очевидно, полимеризация соединения I протекает по двойной связи метакрилатного фрагмента



Нерастворимость гомополимера I свидетельствует о его сшивании в процессе синтеза. Учитывая химические свойства мономера, можно предположить два направления сшивки, включающие частичное эlimинирование метоксиэтанола от мономера (или полимерных звеньев) с образованием способных к полимеризации 2-винилоксиэтокси-групп (А) или диспропорционирование (симметризация) ацетальных частей молекул (Б)



В любом случае реакция сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов, анализ которых методом ЯМР  $^1\text{H}$  указывает на образование 1,1-ди(2-метоксиэтокси)этана:  $\delta$  (м. д.) 1.17 (3Н, дублет,  $J = 5.38$  Гц,  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$ ), 3.24 (6Н, синглет,  $\text{CH}_3-\text{O}$ ), 3.35, 3.42 (4Н, тройные,  $J = 5.02$  Гц,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ). Следовательно, образование спищего полимера из соединения I происходит за счет межмолекулярных реакций диспропорционирования. Для низкомолекулярных ацетальметакрилатов эту реакцию наблюдали в присутствии кислот или при нагревании до 100–160°C [1]. В случае полимерных цепей диспропорционирование, возможно, облегчается за счет более благоприятных энтропийных факторов при взаимодействии функциональных групп, фиксированных на полимерных цепях. Проведение реакции в растворителе (табл. 1), естественно, понижает степень дис-

пропорционирования, что связано с уменьшением межцепных контактов при разбавлении.

С целью получения растворимого полимера I реакцию полимеризации провели при 10-кратном избытке растворителя. Реакция в метаноле, этаноле или диоксане в присутствии 1 мас. % ДАК за 24 ч при 60°C привела к практически полной конверсии мономера в растворимый полимер. Полученные вязкие растворы стабильны при хранении (не менее 6 месяцев), при испарении растворителя происходит образование прозрачных, эластичных, нерастворимых пленок с высокой адгезией к большинству поверхностей.

Соединение I легко вступает в сополимеризацию с виниловыми мономерами (табл. 1), причем, как и в случае гомополимеризации, образуются спищие продукты. Степень набухания в воде со-

Таблица 1. (Со)полимеризация соединения I ( $M_1$ ) (60°C, 10 ч, ДАК 0.5 мас. %, растворитель 300 об. %)

$M_2$	Растворитель	Выход, %	Содержание звеньев $M_1$ в сополимере, мол. %	Набухание (ко)полимеров	
				растворитель	степень набухания
–	В массе мономера	53.5	100	Этанол	6.9
–	Метанол	64.0	100	Бензол	9.0
–	ДМСО	82.9	100	Этанол	15.6
–				Бензол	17.6
Стирол*	В массе мономеров	41.5	60.3	Этанол	11.7
–				Бензол	12.3
1-Винилимидазол*	В массе мономеров	56.2	41.5	Вода	7.0
				0.1 М HCl	23.3

\* Мольное соотношение мономеров 1 : 1.

**Таблица 2. Константы сополимеризации метакрилатов ( $M_1$ ) со стиролом ( $M_2$ )**

$M_1$	$r_1$	$r_2$
I	$0.77 \pm 0.08$	$0.14 \pm 0.01$
Метилметакрилат [4]	0.50	0.50
<i>n</i> -Бутилметакрилат [4]	0.64	0.63

полимера I с ионогенным гидрофильным мономером 1-ванилимидацолом существенно возрастает при ионизации последнего.

Константы сополимеризации соединения I со стиролом (табл. 2) свидетельствуют о более высокой активности ацетальметакрилатного мономера, что нехарактерно для метакрилатов, относительная активность которых близка к стиролу. По-видимому, реакционная способность соединения I в сополимеризации определяется не только электронными эффектами, но и специфической ассоциацией мономера, что согласуется с установленной способностью (мет)акрилатных мономеров с длинными полярными заместителями к самоассоциации [5].

Наличие ацетальных и сложноэфирных групп в предполагаемой структуре сшивок в гомо- и сополимерах I должно обеспечивать их гидролизуемость в условиях кислотного и основного катализа. Установлено, что сополимер I с 1-ванилимидацолом растворим в 1 М HCl при кипячении, что связано с кислотным гидролизом ацетальных групп в сшивках. Гомополимеры I в этих условиях не приобретают растворимость из-за гидрофобного характера по-

лимерной цепи. В щелочных условиях растворения сополимеров не наблюдается из-за устойчивости ацетальной связи к щелочному гидролизу и относительной стойкости сложноэфирной группировки в метакрилатных полимерах [6].

Таким образом, на примере соединения I установлена высокая активность ацетальметакрилатов в радикальной полимеризации с образованием сшитых гомо- и сополимеров. Уникальность исследуемых мономеров заключается в латентном характере их сшивающей способности: на их основе возможно создание стабильных полимерных растворов, отверждаемых при испарении растворителя. Данные свойства представляют несомненный интерес для создания клеевых композиций, покрытий, пленок и мембран.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горелова О.В., Опарина Л.А., Паршина Л.Н., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 2001. Т. 37. № 12. С. 1763.
- Kuo J.F., Chen C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
- Езрилев А.Н., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
- Сополимеризация / Под ред. Хэма Д. М.: Химия, 1971.
- Королев Г.В., Бойчук И.Н., Ильин А.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 4. С. 713.
- Анненков В.В., Лебедева О.В., Даниловцева Е.Н., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 9. С. 1560.

## Radical Polymerization of 2-[1-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl Methacrylate, the First Representative of Acetal Methacrylates

V. V. Annenkov, E. N. Danilovtseva, O. V. Vysotskaya, L. A. Oparina,  
A. I. Mikhaleva, and B. A. Trofimov

Favorsky Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, Siberian Division,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033

**Abstract**—The radical polymerization of 2-[1-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethyl methacrylate as a representative of acetal methacrylates, the new class of monomers, easily obtainable by reacting vinyloxyorganyl methacrylates with alcohols, was studied. It was found that crosslinked polymers are produced via the disproportionation (symmetrization) reaction of acetal groups in the monomer and polymer. The conditions of formation of soluble polymers capable of crosslinking upon solvent evaporation were determined. 2-[1-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethyl methacrylate was shown to have a higher reactivity than methyl and butyl methacrylates in copolymerization with styrene, which is explained by the capability of these monomers for self-association.