

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 1, с. 5–16

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ,  
ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

### МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ И МЕТАКРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОДВИЖНЫЙ АТОМ ВОДОРОДА<sup>1</sup>

© 2003 г. Б. А. Розенберг, Л. М. Богданова, Э. А. Джавадян, Б. А. Комаров,  
Г. Н. Бойко, Л. Л. Гурьева, Г. А. Эстрина

Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Черноголовка Московской обл.

Поступила в редакцию 14.01.2002 г.

Принята в печать 29.05.2002 г.

С использованием методов спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н и ЯМР <sup>13</sup>C, а также ИК-спектроскопии, жидкостной хроматографии в эксклюзионном и адсорбционном режимах, химического анализа функциональных групп установлена структура полимеров, образующихся при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата. Подтвержден механизм изомеризационной полимеризации, приводящий к образованию полиэфиров, содержащих в качестве концевых групп двойную связь и гидроксильную группу. Реакция роста цепи состоит из двух стадий: присоединения растущего активного центра (аллоксильного аниона) к двойной связи с образованием енолятного аниона с последующей его реакцией с гидроксильной группой путем меж- и внутримолекулярного переноса протона и с одновременной регенерацией сложноэфирной группы и аллоксильного аниона. Полимеризация изученных мономеров сопровождается побочной реакцией обмена фрагментов цепей по механизму переэтерификации через аддукт растущего аллоксильного аниона со сложноэфирными группами. Это приводит к образованию в качестве продуктов реакции не только макромономера, но и полиефирных молекул, содержащих в качестве обоих концевых групп акрилатные (полиефирдиакрилаты) и гидроксильные группы (полиефирдиолы).

#### ВВЕДЕНИЕ

Почти полвека назад Matlack с сотрудниками обнаружили [1, 2], что при анионной полимеризации акриламида вместо ожидаемого полиакриламида образуется поли-β-аланин. Затем аналогичный результат был получен при полимеризации метакриламида [3], α- и β-замещенных акриламида [4, 5], а также моноалкил-N-замещенных акриламида [6]. Впоследствии было установлено, что аналогичным образом могут быть заполимеризо-

ваны и многие другие производные акриламида, в частности, акрилоилмочевины – продукты присоединения изоцианатов к акриламиду [7, 8]. При этом были синтезированы уникальные по структуре основной цепи полимеры, получение которых другими способами либо крайне затруднительно, либо невозможно вовсе.

Двадцать лет спустя после открытия Matlack [1] Saegusa с сорудниками [9] сообщили о полимеризации акриловой кислоты под действием трифенилфосфина с образованием полиэфира β-гидрокси-пропионовой кислоты, а год спустя [10] было показано, что 2-гидроксиэтил-, 2-гидроксипропил и 3-гидроксипропилакрилаты полимеризуются под действием трифенилфосфина, солей, алкоголя-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 03-01-97007а) и Международного научно-технического центра (проект 1918).

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

**Таблица 1. Физико-химические характеристики мономеров**

Мономеры	<i>M</i>	<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	<i>T</i> <sub>кип</sub> , °С/Па	<i>n</i> <sub>D</sub> <sup>20</sup>
ГЭА	116	1.011	90/1600	1.4548
ГЭМА	130	1.073	67/466	1.4530

тов и гидридов щелочных металлов с образованием полиэфиров, представляющих собой чередующиеся сополимеры β-гидроксипропионовой кислоты и соответствующих диолов. Попытки заполимеризовать метакриловую кислоту аналогичным образом оказались безуспешными [11]. В то же время было установлено [10, 12], что 2-гидроксиэтилметакрилат легко полимеризуется под действием всех анионных инициаторов.

Недавно нами было показано, что эффективным инициатором полимеризации уретаналкилакрилатов и гидроксиалкилакрилатов являются смеси третичных аминов и эпоксидов, генерирующие соответствующие гетероанионы [12]. Реакция протекает гомогенно в органических растворителях и без них с образованием гетероцепных полимеров. Кроме производных акриловой и метакриловой кислот, анионной полимеризации, приводящей к образованию гетероцепных полимеров, могут быть подвергнуты и другие виниловые мономеры, в частности, моноэтиловый эфир винилфосфоновой кислоты [13].

Характерной особенностью строения всех рассмотренных выше виниловых мономеров является наличие сопряжения двойной связи с сильной электроноакцепторной группой (C=O, P=O). Наличие в молекуле мономера таких групп, способных к тautомерным превращениям, приводит к трансформации карбаниона, первоначально образующегося при присоединении любого аниона к двойной связи [12], в более стабильный енолятный анион.

Другим характерным признаком этих мономеров является наличие подвижного атома водорода. Наличие в молекуле мономера атома водорода, связанного с каким-либо гетероатомом (в рассмотренных выше примерах это кислород и азот), обеспечивает передачу протона на первоначально образующийся карбанион в каждом элементарном акте роста цепи за счет его превра-

щения в значительно менее активный растущий гетероанион. Это приводит к изомеризации основной цепи и, в конечном счете, к образованию гетероцепных полимеров [12]. Происходит ли акт передачи цепи меж- и(или) внутримолекулярно пока остается неясным.

Осознание того факта, что именно наличие групп, содержащих подвижный водород, которые являются, по существу, скрытыми растущими центрами в акрилатах, привело к идеи синтеза новых акрилатов, содержащих две (и более) таких групп. Мономеры типа AB<sub>x</sub>, где А – акрилатная двойная связь, В – группы, содержащие подвижный атом водорода, успешно использованы для получения сверхразветвленных полимеров путем анионной полимеризации [14].

Краткий, однако, практически исчерпывающий обзор современного состояния проблемы анионной полимеризации виниловых мономеров, содержащих подвижный атом водорода, показывает, что, несмотря на очевидную привлекательность этого подхода с точки зрения синтетической полимерной химии, он фактически развивался мало интенсивно. Это, по-видимому, связано с большими трудностями, с которыми встретились синтетики при изучении подобных систем, и прежде всего с недостаточным пониманием механизма реакции. Только в одной из опубликованных работ [12] предприняты кинетические исследования.

В последнее время снова возник интерес к анионной полимеризации акрилатов, содержащих группы с активными атомами водорода [7, 8, 12–14], как к методу, открывающему определенные перспективы в синтезе новых полимеров с гетероцепным скелетом основной цепи на основе хорошо известных и широко доступных виниловых мономеров.

В настоящей работе на основании анализа собственных и опубликованных в литературе экспериментальных данных делается попытка более углубленно понять механизм этого процесса, а также установить структуру образующихся полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистку мономеров – 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) от примесей осуществляли перегонкой в вакууме.

Чистоту мономеров контролировали с помощью адсорбционной хроматографии. Результаты анализа приведены на рис. 1, а физико-химические характеристики мономеров – в табл. 1.

В качестве инициаторов анионной полимеризации использовали металлический натрий и калий, которые очищали от окислов и щелочей в расплавленном состоянии в атмосфере аргона, очищенного от следов кислорода и влаги. В качестве инициатора использовали также бутиллитий, синтезированный по методике [15] и *трет*-бутанолят лития, полученный растворением лития в абсолютном *трет*-бутиловом спирте при кипячении в атмосфере сухого аргона.

Полимеризацию проводили в стеклянном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой, мешалкой, вакуумной линией и линией с очищенным аргоном. Расплав щелочного металла легко растворяется в мономере в течение нескольких минут при интенсивном перемешивании в вакуме и температуре, превышающей на несколько градусов температуру его плавления. Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации реакции проводили в отсутствии добавок нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксила в количестве 0.01 мас. %. Реакционную смесь после окончания процесса растворяли в хлористом метилене, растущие активные центры нейтрализовали путем обработки раствора большим избытком углекислоты или насыщенным водным раствором бисульфата калия до нейтральной реакции органического слоя. Органический слой отделяли от водного слоя, высушивали от остатков влаги прокаленным сульфатом магния, последний удаляли путем фильтрации или декантирования с промывкой твердой фазы хлористым метиленом, который соединяли с фильтратом. После удаления растворителя продукт реакции взвешивали и анализировали для установления строения продукта методами ИК- и УФ-спектроскопии, спектроскопии ЯМР на ядрах водорода и углерода, ГПХ, адсорбционной хроматографии и химического анализа функциональных групп.

Анализы олигомеров методами эксклюзионной (ГПХ) и адсорбционной (АХ) хроматографии проводили с помощью жидкостного хроматографа фирмы "Waters" с рефрактометрическим и УФ-детекторами. Для ГПХ применяли набор из двух колонок Separon C18 (250 × 4 мм),

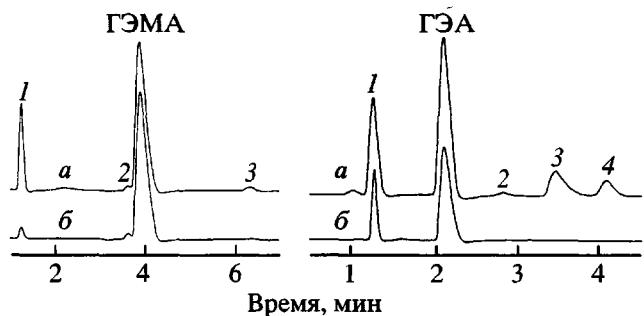


Рис. 1. Хроматограммы в изократическом режиме исходных (а) и очищенных (б) мономеров ГЭМА и ГЭА. Элюент – смесь метанол : вода = 60 : 40 (ГЭМА) и 30 : 70 (ГЭА). 1 – метанол, 2–4 – примеси.

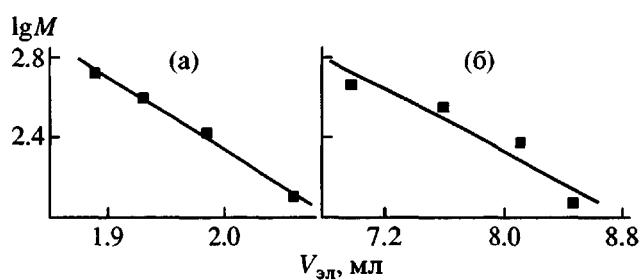


Рис. 2. Калибровочные кривые для олигомеров ГЭМА (а) и ГЭА (б).

обеспечивающих линейную калибровку в интервале ММ от ~200 до  $5 \times 10^5$ .

В качестве элюентов для ГПХ использовали оптически чистый ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. Для АХ применяли колонку с сорбентом NovaPak C18 (150 × 4 мм). Элюентом для АХ служила смесь метанола квалификации особой чистоты с водой (бидистиллят) в разных соотношениях, скорость элюирования 0.7 мл/мин. Количественные расчеты хроматограмм проводили с помощью программы Миллениум 32.

Для расчета ММ по данным ГПХ использовали калибровочные кривые, построенные по молекулярным массам первых членов гомологического ряда продуктов полимеризации акрилатов, пики которых достаточно хорошо разрешались на хроматограммах. Калибровочные кривые приведены на рис. 2.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре ЯМР AC-200P фирмы "Bruker". Для измерений готовили насыщенные растворы исследуе-

**Таблица 2.** Отнесение сигналов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  олигомера ГЭМА

Олигомер	Хим. сдвиг, м.д.
$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{CC}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CHC}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\    \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$^1\text{H}$ : 1.10 (9), 1.88 (3), 2.61 (8), 3.46 (7), 3.54 (12), 3.63 (6), 4.13 (5), 4.15 (11), 4.60 (OH), 5.45–6.08 (1) $^{13}\text{C}$ : 13.7(9), 18.2(3), 39.9–40.1(8), 60.5(6), 61.1–62.2(12), 62.9–63.44(7), 66.1(5), 72.5–73.1(11), 125.6(2), 136.4(1), 167.3(4), 173.5–174.8(10)

мых веществ в  $\text{CHCl}_3$ . Спектры регистрировали при 25°C с накоплениями сигналов (600 циклов).

ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord IR-80" в интервале 4000–400 см $^{-1}$  в капле, помещенной между стеклами KBr или в растворе сухого пиридина. Количественное определение концентрации гидроксильных групп проводили по полосе 3200–3600 см $^{-1}$ . Концентрацию ненасыщенных групп определяли по интенсивности пика поглощения 812 см $^{-1}$ , соответствующего деформационным колебаниям связей CH в группе  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Коэффициент экстинкции групп OH определяли по калибровочной зависимости интенсивности или площади пиков поглощения групп OH от концентрации *tert*-бутанола и этанола в пиридине. В качестве внутреннего стандарта использовали полосы поглощения 2885 и 1450 см $^{-1}$ , связанные с валентными и деформационными колебаниями связей CH в группах  $\text{CH}_2$  соответственно.

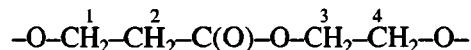
Концентрации двойных связей мономеров и синтезированных олигомеров определяли также

методами озонолиза на приборе АДС-4М [16] и катализитического гидрирования в тонком слое [17], а концентрацию гидроксильных групп – химическим методом по реакции уретанообразования [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

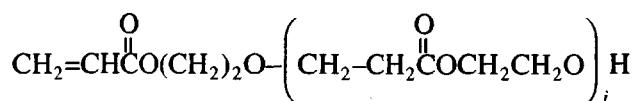
### Спектры ЯМР

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  олигомера ГЭА наблюдаются сигналы с  $\delta = 4.12$  (1Н уш. м.), 3.58 (4Н уш. м.), 3.47 (5Н уш. м.) и 2.42 м. д. (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 полимеризация протекала с образованием карбоцепного полимера. Каждая молекула продукта олигомеризации ГЭА содержит также виниловые  $-\text{CH}_2=\text{CH}-$  ( $\delta = 5.5\text{--}6.1$  м. д.) и гидроксильные ( $\delta = 4.60$  м. д.) группы.

Результаты анализа данных ЯМР соответствуют следующей химической структуре олигомера ГЭА:



Аналогичное химическое строение имеет и олигомер ГЭМА (табл. 2).

Таким образом, образующиеся олигомеры представляют собой макромономеры, содержащие те же концевые функциональные группы, что и исходные мономеры.

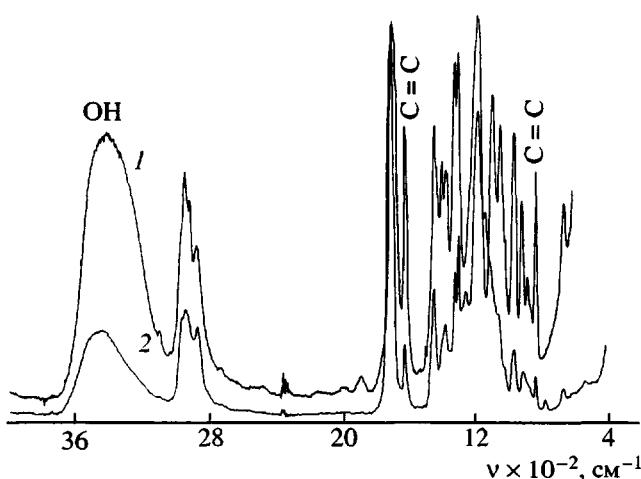


Рис. 3. ИК-спектры ГЭА (1) и продукта его олигомеризации (2).

Таблица 3. Выход олигомеров ГЭА и ГЭМА по данным анализа функциональных групп и весового анализа

Условия реакции	Выход олигомера, доли				
	весовой анализ	C=C		OH	
		метод гидрирования	ИК-спектроскопия	химический анализ	ИК-спектроскопия
[ГЭА] <sub>0</sub> : [t-BuOLi] <sub>0</sub> = 45.6, T = 60°C	0.95	0.90	0.94 0.90*	0.88	0.92 0.90*
[ГЭА] <sub>0</sub> : [t-BuOLi] <sub>0</sub> = 10.44, T = 60°C	0.79	0.78	0.82	0.64	0.84
[ГЭА] <sub>0</sub> : [t-BuOLi] <sub>0</sub> = 9.8, T = 60°C	0.84	0.92	0.91	0.78	0.86
[ГЭА] <sub>0</sub> : [K] <sub>0</sub> = 11.6, T = 85°C	0.67	0.86	—	—	0.82
[ГЭМА] <sub>0</sub> : [Na] <sub>0</sub> = 10.0, T = 100°C	0.40	0.43	0.53	—	—

\* Анализ в растворе пиридина, остальные анализы выполнены в массе по спектрам олигомеров, помещенных между стеклами из КВр.

Таблица 4. Молекулярно-массовые характеристики макромономеров ГЭМА и ГЭА

Условия реакции	$\bar{P}_n$ , расчет / ( $\bar{P}_n$ , расчет / $\bar{P}_n$ , эксп)			$\bar{P}_n$ , эксп	$\bar{P}_w/\bar{P}_n$
	[C=C]*			ГПХ	
[ГЭМА] <sub>0</sub> : [Na] <sub>0</sub> = 10.0, T = 100°C	4.3/1.08	4.5/1.13	5.3/1.33	4.0	—
[ГЭА] <sub>0</sub> : [K] <sub>0</sub> = 11.6, T = 85°C	10/1.28	—	11.4/1.46	7.8	1.9
[ГЭА] <sub>0</sub> : [t-BuOLi] <sub>0</sub> = 9.8, T = 60°C	9.0/0.93	—	8.9/0.92	9.7	1.9
[ГЭА] <sub>0</sub> : [t-BuOLi] <sub>0</sub> = 45.6, T = 60°C	41.0/3.42	—	41/3.42	12.0	2.0

\* Последовательно указаны значения  $\bar{P}_n$ , рассчитанные по величинам концентрации двойных связей в олигомере, определенных методами гидрирования, озонолиза и ИК-спектроскопии соответственно.

### ИК-спектры

ИК-спектры продуктов олигомеризации ГЭМА характеризуются наличием интенсивных полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы ( $\nu = 1724$  и  $1405\text{ cm}^{-1}$ ) и связи C—O ( $\nu = 1300, 1180$  и  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) в сложноэфирной группе и простой эфирной группе (рис. 3). Однако интенсивность поглощения двойной связи в области  $\nu = 1634$  и  $812\text{ cm}^{-1}$  и гидроксильной группы в области  $\nu = 3200$ – $3600\text{ cm}^{-1}$  значительно ниже по сравнению с мономером. Аналогичные изменения наблюдаются и в ИК-спектрах олигомера ГЭА по сравнению с мономером.

Результаты измерений концентрации двойных связей и гидроксильных групп ИК-спектроскопическим и химическим методами находятся в удовлетворительном согласии между собой (табл. 3). Как и следовало ожидать, на одну двойную связь

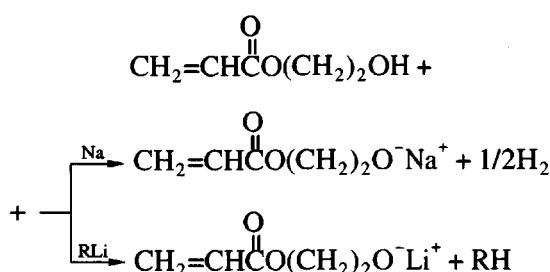
приходится одна гидроксильная группа. Отметим, что иногда наблюдаемые завышенные значения концентрации гидроксильных групп образцов олигомеров (табл. 3 и 4), вероятно, связаны с недостаточной осушкой исследуемых образцов и погрешностями самих используемых методов измерения (широкие размытые пики в ИК-спектрах, возможность реакции образующегося при взаимодействии гидроксильной группы с изоцианатом уретана с еще одной молекулой изоцианата).

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии, а также использованных химических методов анализа функциональных групп хорошо согласуются с выводами о строении олигомеров, сделанными на основании данных ЯМР.

Рассмотрим механизм элементарных актов исследуемого процесса.

### Инициирование

Активный растущий центр анионной полимеризации гидроксилсодержащих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных эфиров представляет собой алкоголят соотвествующего металла, образующийся при взаимодействии мономера с известными инициаторами анионной полимеризации



В качестве активных центров в зависимости от свойств среды выступают ионные формы алкоголята (свободные анионы или ионные пары). В дальнейшем для простоты записи мы будем представлять активные центры как свободные анионы.

### Рост цепи

Анализ полученных результатов и литературных данных дает основание для вывода о том, что

---

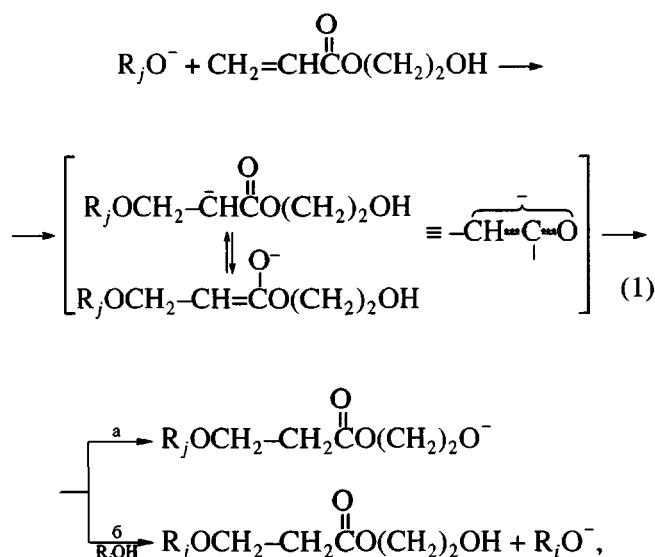
где  $\text{R}_j\text{O}^- = \text{CH}_2=\text{CHCO}(\text{CH}_2)_2\text{O}-\text{(CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{j-1}^-, j = 1, 2, 3, \dots$

---

При присоединении растущего активного центра, представляющего собой в случае гидроксилсодержащих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных эфиров алкоксильный анион, к двойной связи мономера образуется карбанион, который из-за сопряжения с карбонильной группой в основном существует в виде значительно более устойчивого енолятного аниона. Отметим, что именно наличие сопряжения в производных  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот приводит к аномальному (вопреки правилу Марковникова) нуклеофильному присоединению к двойной связи. Последующий перенос протона может осуществляться внутримолекулярно при благоприятной геометрии мономера (путь а) и(или) межмолекулярно (путь б).

Меж- или внутримолекулярный перенос протона на промежуточный енолятный анион (на схеме в квадратных скобках) приводит к регенерации растущего активного центра и карбониль-

каждый акт роста цепи акрилатов, содержащих в составе молекулы подвижный атом водорода, сопровождается актом передачи протона с этой группы на растущий анион. Именно поэтому такие реакции называют реакциями полимеризации с передачей протона [2–14]. Механизм роста цепи можно представить в виде двухстадийной схемы



ной группы за счет перегруппировки неустойчивой гидроксильной группы у двойной углерод–углеродной связи.

В каждом акте роста цепи расходуются двойная связь и гидроксильная группа и в конечном счете образуется продукт изомеризации поли-2-гидроксиэтилакрилата. Фактически при полимеризации образуется тот же продукт, что при поликонденсации  $\beta$ -оксипропионовой кислоты и этиленгликоля или при чередующейся сополимеризации  $\beta$ -пропиолактона и окиси этилена.

По аналогии с катионной полимеризацией олефинов [19], приводящей к изомеризации основной цепи полимера вследствие переноса гидрид-иона после каждого акта присоединения молекулы мономера, анионную полимеризацию акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, можно назвать также изомеризационной полимеризацией.

В случае акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, ситуация с переносом протона значительно более сложная, поскольку атом водорода существенно удален от карбаниона. Поэтому нет полной ясности, как протекает акт передачи цепи: внутри- и(или) межмолекулярно. Скорость внутримолекулярной передачи протона должна в значительной степени определяться устойчивостью соответствующего цикла с водородной связью (путь а). Для изученных до настоящего времени мономеров такой цикл содержит четыре (акриловая кислота), семь и более членов для других мономеров, т.е. эти циклы являются малоустойчивыми. Вероятность протекания внутримолекулярной передачи протона должна падать с уменьшением устойчивости цикла, т.е. с увеличением его размера.

Реакция присоединения нуклеофильных реагентов к производным  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кислот (реакция Михаэля) хорошо известна [20]. Например, сам факт присоединения алcoxсианиона к алкилакрилату в присутствии протонодонора, например спирта, приводящее к образованию  $\beta$ -аллокси-алкилпропионата, указывает на то, что передача протона протекает межмолекулярно (путь б). Тот факт, что анионная полимеризация акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, не зависит от положения подвижного атома водорода в молекуле мономера (см. цитированные выше работы), свидетельствует о том, что межмолекулярная передача протона (путь б) является, по-видимому, основным механизмом этой реакции.

#### *Молекулярная масса макромономеров*

Вопрос о характере зависимости ММ образующегося полимера является ключевым в понимании механизма изучаемой реакции. Рост цепи может протекать по двум альтернативным механизмам: полимеризации ( $R_j + M \longrightarrow R_{j+1}$ ) и поликонденсации ( $R_j + R_i \longrightarrow R_{j+i}$ ).

Очевидно, что в гомогенной системе должен реализоваться механизм поликонденсации, поскольку нет никаких оснований считать, что в исследуемой системе длина цепи может влиять на реакционную способность двойной связи к нуклеофильной атаке растущего аллоксильного аниона. Полимеризационный механизм роста цепи может быть реализован только при гетерогенном развитии процесса, когда продукты реакции

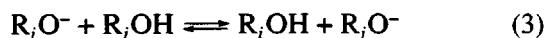
$R_jOH$  с  $j \geq 2$  выделяются в отдельную фазу вследствие роста гидрофобности образующегося макромономера при увеличении длины его цепи. Как будет показано ниже, кроме основного продукта реакции – макромономера из-за протекания побочной реакции переэтерификации образуются также и ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов, характеризующиеся еще более высокой гидрофобностью, чем макромономеры  $R_jOH$ , также ограниченно растворимые в мономере и выделяющиеся в отдельную фазу в ходе реакции.

Исследованные нами процессы полимеризации ГЭА и ГЭМА в массе, в ТГФ или *трет*-ВиОН протекают гетерогенно. Поэтому при быстром (мгновенном) инициировании, что фактически реализуется в случае инициирования полимеризации щелочными металлами, их гидридами, аллоксидами или алкилпроизводными, количество образовавшихся полимерных цепей в рассматриваемых системах будет равно количеству молей исходного инициатора, а среднечисленная степень полимеризации

$$\bar{P}_n = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0} = \alpha\bar{P}_{n,\infty}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – глубина превращения двойных связей или гидроксильных групп,  $[M]_0$  – начальная мольная концентрация мономера и  $\bar{P}_{n,\infty}$  – предельная степень полимеризации.

Наличие быстро устанавливающегося равновесия в ходе обменной реакции растущего аллоксианиона с гидроксильными группами всех других молекул



делает рассматриваемую полимеризующуюся систему “живущей”. Это означает, что каждая “мертвая” молекула, содержащая концевую гидроксильную группу, может быть “оживлена” при превращении последней в аллоксильный анион. При гетерогенной полимеризации обменная реакция (3) протекает как в растворе или в массе, так и на границе раздела фаз.

Результаты определения молекулярно-массовых характеристик полимеров, полученных полимеризацией ГЭА и ГЭМА в массе под действием щелочных металлов или их аллоксидов, приведены в табл. 4. В ней содержатся данные по сопос-

**Таблица 5.** Анализ среднечисленной степени полимеризации олигомеров ГЭА и некоторых его аналогов\* по данным работ [10, 14]

Образец, №	Инициатор	[M] <sub>0</sub> /[I] <sub>0</sub>	α	$\bar{P}_{n,\text{эксп}}^{**}$	$\bar{P}_{n,\text{расчет}}$	$\bar{P}_{n,\text{расчет}}/\bar{P}_{n,\text{эксп}}$
1	<i>t</i> -BuOK	20	0.68	14.5/12.3	13.6	0.94/1.11
2	<i>t</i> -BuOLi	20	0.94	17.9/—	18.8	1.05/—
3	<i>t</i> -BuOLi	20	0.59	6.8/—	11.8	0.74/—
4	<i>t</i> -BuOLi	20	0.66	11.8/—	13.2	1.19/—
5	MeONa	20	0.61	—/17.8	12.2	—/0.70
6	Ph <sub>3</sub> P [14]	20	0.40	—/8.3	8.0	—/0.96
7	NaH	33.3	0.50	9.3/—	16.7	1.80/—
8	<i>t</i> -BuOLi	40	0.64	13.3/—	26.4	1.98/—
9	LiH	50	0.93	17.1/18.6	46.5	2.72/2.50

\* Все данные относятся к олигомерам ГЭА за исключением образца 2 (олигомер на основе 3-гидроксипропилакрилата), образца 3 (олигомер на основе 2-гидроксипропилакрилата) и образца 6 (олигомер на основе 2,2-бис-(гидроксиметил)пропилакрилата).

\*\* В числителе приведены значения среднечисленной степени полимеризации, определенной по методу осмометрии, в знаменателе – по методу ЯМР <sup>1</sup>H.

тавлению расчетных величин среднечисленной степени полимеризации, определенных по содержанию концевых функциональных групп в олигомерах, и экспериментальных значений, измеренных методом ГПХ. Как видно, рассчитанные по уравнению (2) величины  $\bar{P}_n$  макромономеров удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

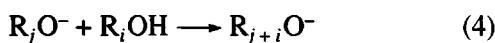
Полученные данные подтверждаются также результатами проведенного нами анализа сведений по ММ макромономеров [10, 14] (табл. 5). Несмотря на различие в условиях получения олигомеров (мономеры и инициаторы разной химической природы, различные температуры и времена проведения полимеризации), для первых шести образцов наблюдается вполне удовлетворительное соответствие значений среднечисленной степени полимеризации, рассчитанных по уравнению (2), и экспериментальных данных. Довольно существенное различие этих параметров имеет место для трех последних образцов, причем наблюдается явная тенденция к росту этих различий по мере увеличения мольного отношения [M]<sub>0</sub> : [I]<sub>0</sub>, т.е. с уменьшением мольной доли инициатора в полиме-

ризующейся системе, практически независимо от изменения других условий проведения реакции. Эти наблюдения полностью согласуются и с результатами, полученными в настоящей работе (табл. 4, последняя строка).

Одной из очевидных причин более низкой степени полимеризации макромономера по сравнению с ожидаемым значением при уменьшении мольной доли инициатора может быть передача цепи в случае атаки алкоголята *трет*-бутанола на любую сложноэфирную группу (реакция алкоголиза). Другая возможная причина – повышение роли примесей (главным образом диолов в мономере). Наконец, третьей и наиболее вероятной причиной заниженных значений степени полимеризации при малых концентрациях инициатора является уже отмеченная ограниченная растворимость образующегося полимера, гидрофобность которого растет с увеличением степени полимеризации. Рассмотренные выше данные в наглядной форме представлены на рис. 4, где дана зависимость приведенной среднечисленной степени полимеризации от глубины превращения при полимеризации ГЭА и его аналогов в случае

использования разных инициаторов при концентрации более 5 мол. % и различных температурах. Как видно из рисунка, несмотря на достаточно большой разброс экспериментальных данных, можно считать, что они удовлетворительно описываются уравнением (2). При уменьшении концентрации инициатора отклонения от теоретической зависимости становятся существенными. Следует заметить, что предпринятая нами попытка обработки этих же результатов зависимостью среднечисленной степени полимеризации от конверсии при поликонденсации  $\left(\bar{P}_n = \frac{1}{1-\alpha}\right)$  оказалась безуспешной.

Полидисперсность образующегося полимера растет с глубиной превращения и при достаточно больших глубинах полимеризации стремится к двум (табл. 4). Этот результат несомненно свидетельствует о протекании в полимеризующейся системе реакций, приводящих к наиболее вероятному ММР, и указывает на определенный вклад реакции поликонденсации



в общий процесс формирования макромономера. Данное предположение может быть причиной также наблюдаемого большого разброса экспериментальных результатов на зависимости ММ от конверсии при попытке их описания только в рамках полимеризационного процесса (рис. 4). С другой стороны, наблюдаемый характер изменения ММР с глубиной превращения, как будет показано ниже, связан с реакцией межцепного обмена в ходе формирования макромономера [21].

#### Передача цепи на полимер

Протекание реакций межцепного обмена в ходе образования полимера приводит к перераспределению макромолекул по длинам и функциональным концевым группам по макромолекулам. Поскольку при межцепном обмене новых цепей не возникает, среднечисленная степень полимеризации не изменяется и, в конечном счете, в системе устанавливается наиболее вероятное ММР [21].

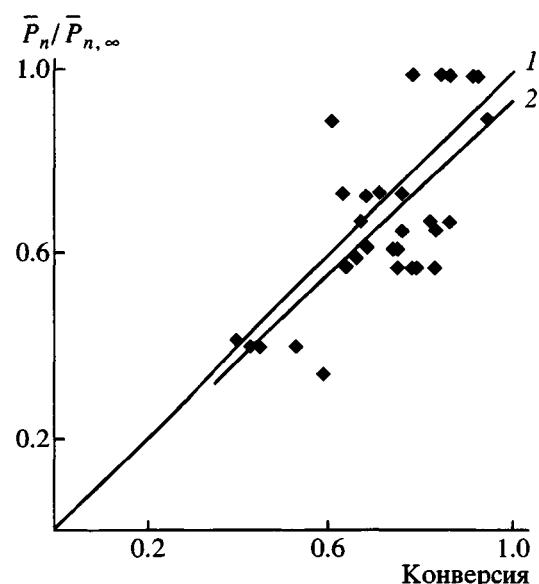


Рис. 4. Зависимость  $\bar{P}_n / \bar{P}_{n,\infty}$  от глубины превращения для примеров, приведенных в табл. 3–5 при  $[M]_0 : [I]_0 \leq 20$ . 1 – теоретическая зависимость, 2 – линейная аппроксимация экспериментальных данных.

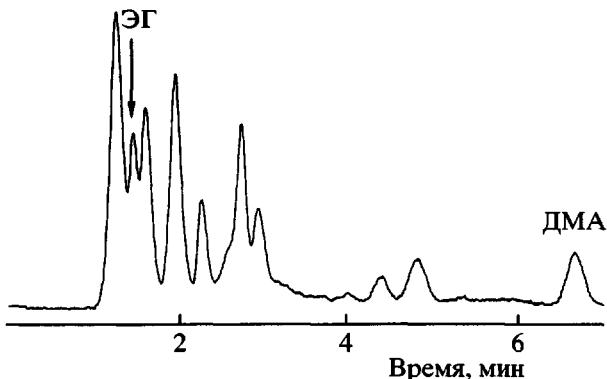
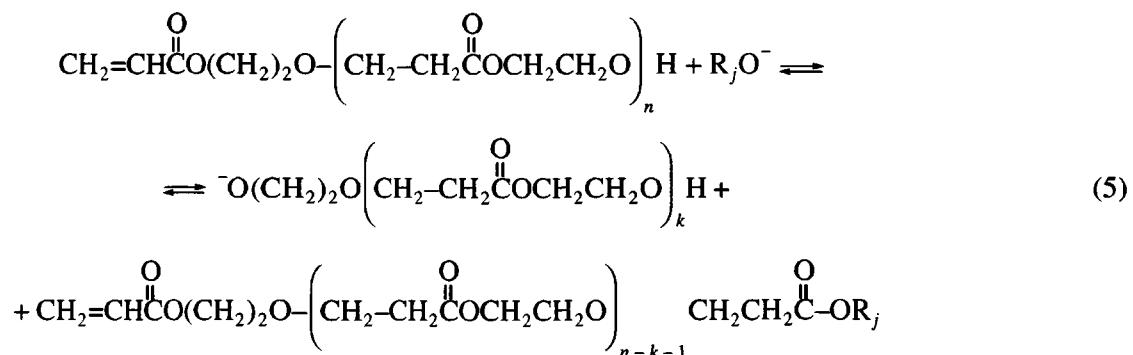


Рис. 5. Хроматограмма продукта олигомеризации ГЭМА в адсорбционном режиме. Элюент – смесь метanol : вода = 60 : 40. ЭГ – этиленгликоль, ДМА – диметакрилат этиленгликоля.

Межцепной обмен в процессе синтеза макромономера протекает по механизму реакции переэтерификации путем нуклеофильной атаки расступящего алcoxидного аниона на атом углерода любой карбонильной группы полимерной цепи с образованием промежуточного аддукта, при распаде которого возникают молекулы с двумя функциональными концевыми группами: полиефирди(мет)акрилаты и полиефирдиолы.



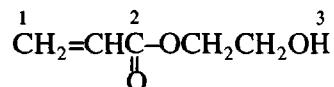
Образование этих продуктов было идентифицировано с помощью адсорбционной хроматографии в условиях, близких к критическим (рис. 5). Наличие ди(мет)акрилатов в продуктах реакции отчетливо проявляется в том, что он легко превращается при нагревании с добавками инициаторов радикальной полимеризации или без них в не растворимый в органических растворителях сшитый полимер (рис. 6).

Протекание реакции (5), которая с кинетической точки зрения является реакцией передачи цепи на полимер [21], значительно осложняет процесс анионной полимеризации акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, так как вместо ожидаемого макромономера образуется его смесь с полиэфирдиакрилатами и полиэфирдиолами. Мольная

доля таких молекул может достигать одной четверти каждого вида.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в условиях анионной полимеризации рассматриваемые мономеры



проявляют активность по отношению к исходным и растущим анионам одновременно в трех точках, указанных на схеме. Такая множественная реакционная способность определяет механизм реакции, суммированный ниже в виде кинетической схемы:

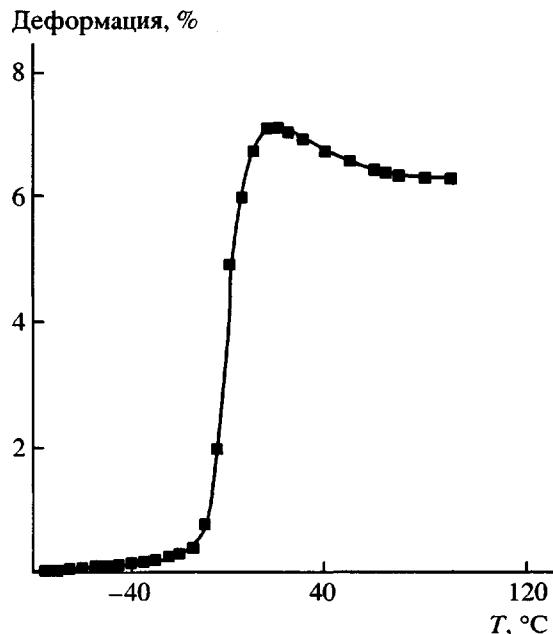
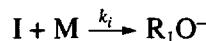
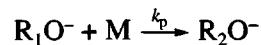


Рис. 6. Термомеханическая кривая отверженного продукта олигомеризации ГЭА.

### Инициирование



### Рост цепи

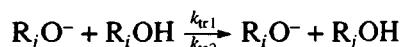


.....



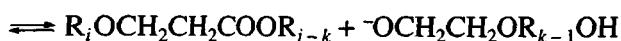
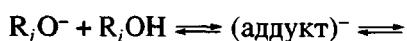
( $j = 1, 2, 3, \dots, i = 1, 2, 3, \dots$ ).

### Передача цепи

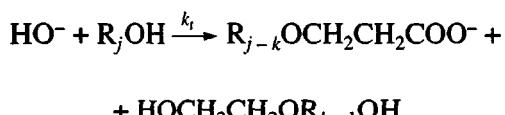


$(k_{tr1} \gg k_p; \frac{k_{tr1}}{k_{tr2}} = K_1 \sim 1)$ .

Передача цепи на полимер



Обрыв цепи



Особо следует отметить, что вследствие гетерогенного развития процесса он сочетает в себе черты реакций полимеризации и поликонденсации.

Результаты кинетических исследований, направленные на дальнейшее уточнение рассмотренного выше механизма анионной изомеризационной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, определение кинетических параметров процесса, а также на поиск путей минимизации реакции межцепного обмена, будут представлены в нашей следующей статье.

Авторы признательны Я.И. Эстрину и В.И. Иржаку за полезные дискуссии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matlack A.S. Pat. 2672480 USA. 1954.
2. Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
3. Okamura S., Oishi Y., Higashimura T., Senoo T. // Kobunshi Kagaku. 1962. V. 19. № 2. P. 323.
4. Tsunetsugu T., Matsuo T., Furukawa J. // Makromol. Chem. 1967. B. 107. № 2. S. 222.
5. Wexler H. //Makromol. Chem. 1968. B. 115. № 2. B. 262.
6. Guaita M., Camino G., Trossarelli L. // Makromol. Chem. 1970. B.131. № 2. S. 309.
7. Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1491.
8. Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T. // Reactive and Functional Polymers. 1999. V. 40. № 1. P. 115.
9. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 256.
10. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 950.
11. Yamada Y., Matsushita T., Otsu T. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 5 . P. 277.
12. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Переходст А.И., Эстрин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.
13. Kobayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 24. P. 6690.
14. Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K. //Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.
15. Талалаева Т.В., Кочешков К.А. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий. М.: Наука, 1971. Кн.1.
16. Разумовский С.Д., Зеленов Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями М.: Наука, 1974. С. 71, 212.
17. Rylander P.N. Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals. New York: Acad. Press, 1967.
18. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурин С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
19. Kennedy J.P., Otsu T. // Adv. Polym. Sci. 1970. V. 7. № 3. P. 369.
20. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. Гл. 6.
21. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

## The Mechanism of Anionic Polymerization of Acrylates and Methacrylates Containing Mobile Hydrogens

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

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—The structure of polymers prepared by the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate was studied using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR and IR spectroscopy, liquid chromatography in exclusion and adsorption modes, and chemical analysis of functional groups. The mechanism of isomerization polymerization yielding polyesters with terminal double bonds and hydroxyl groups was justified. It was shown that the reaction of chain growth involves two stages: the addition of a growing active center (alkoxy anion) to a double bond to give rise to an enolate anion, followed by its reaction with a hydroxyl group via inter- and intramolecular proton transfer and the concurrent regeneration of an ester group and an alkoxy anion. The polymerization of the monomers in question is accompanied by the side chain fragment exchange reaction proceeding by the transesterification mechanism via the adduct of a growing alkoxy anion and ester groups. As a result, the reaction products are composed of not only macromonomers but also of polyester molecules containing both terminal acrylate [poly(ester diacrylates)] and hydroxyl groups [poly(ester diols)].