

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 9, с. 1429–1437

УДК 541.64:542.952:547.39

СИНТЕЗ,
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ АЛКОКСИДОВ¹

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

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

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.
Принята в печать 15.04.2003 г.

Установлено, что полимеризация 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под действием щелочных металлов протекает через образование не только аллоксидного иона при взаимодействии металла с гидроксильной группой, но и анион-радикала при взаимодействии металла с двойной связью. При этом формируется полимер с карбо- и гетероцепной структурами основных цепей в соизмеримых количествах. Показано, что добавки ингибиторов радикальной полимеризации полностью подавляют образование карбокцепных фрагментов полимера. Инициирование анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов, содержащих подвижный атом водорода, под действием аллоксидов щелочных металлов протекает по реакциям обменного взаимодействия инициатора с гидроксильной группой мономера и путем прямого взаимодействия инициатора с двойной связью. Последняя реакция приводит к потере функциональности образующейся макромолекулы. Использование в качестве инициатора *трет*-бутилкислотного аниона с объемным алкильным заместителем позволяет избежать протекания реакции инициирования за счет прямого взаимодействия инициатора с двойной связью и получить 100%-ное сохранение функциональности в образующихся молекулах макромономера.

ВВЕДЕНИЕ

Анионная полимеризация (мет)акрилатов, содержащих группы с подвижным атомом водорода и, в частности, 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) протекает под действием большинства инициаторов анионной полимеризации виниловых мономеров [1, 2].

Как отмечено нами ранее [1], наличие гидроксильной группы в молекуле мономера оказывает

определяющее влияние на механизм всех элементарных актов полимеризации.

Основной механизм инициирования связан с взаимодействием инициатора с гидроксильной группой и образованием активного растущего центра в виде аллоксидного иона или ионной пары в зависимости от диэлектрической постоянной среды. Вместе с тем, в некоторых случаях возможно также инициирование полимеризации путем прямого взаимодействия инициатора с двойной связью [3, 4]. Так, при инициировании полимеризации ГЭА трифенилфосфином происходит образование двух типов активных центров: аллоксидного аниона с трифенилалкилфосфониевым противоионом и аллоксидного иона в виде

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

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

цивигтер-иона, которые образуются по указанным выше реакциям. Аналогичный механизм инициирования под действием трифенилfosфина реализуется при полимеризации акриловой кислоты [5] и ее фосфорного аналога – моноэтилового эфира винилфосфоновой кислоты [6].

Рост цепи протекает не в одну стадию, как обычно при анионной полимеризации виниловых мономеров, а в две элементарные стадии: путем присоединения активного растущего алcoxидного аниона к двойной связи мономера (реакция Михаэля) с последующим меж- или внутримолекулярным переносом протона и регенерацией растущего алcoxидного аниона [1]. Таким образом, каждый акт присоединения мономера сопровождается его изомеризацией. В результате при анионной полимеризации подобных виниловых мономеров образуются не карбо-, а гетероцепные полимеры.

Существенные особенности по сравнению с анионной полимеризацией алкил(мет)акрилатов наблюдаются также в протекании различных побочных реакций инициаторов и активных растущих центров с карбонильным атомом углерода сложно-эфирной группы мономеров и связями С–Н мономеров, имеющими кислый характер [7].

Настоящая работа посвящена изучению особенностей механизма процесса анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под действием щелочных металлов их алcoxидов. Особое внимание уделено изучению связи строения инициатора и механизма побочных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка мономеров и их физико-химические характеристики описаны ранее [7].

В качестве инициаторов анионной полимеризации использовали металлические калий и натрий и алкоголяты этилового и *трет*-бутилового спиртов. Алкоголяты металлов получали растворением металла в абсолютном спирте при кипячении в атмосфере сухого аргона. После отгонки спирта алкоголяты выделяли в твердом состоянии с количественным выходом.

Полимеризацию осуществляли в стеклянном реакторе с мешалкой, снабженном обогреваемой рубашкой, вакуумной линией и линией с очищен-

ным от кислорода аргоном. Инициатор вводили в твердом состоянии, либо в растворе *трет*-бутилола. Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации ГЭА реакции проводили в присутствии добавок нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидилоксила в количестве 0.01 мас. %. Реакционную смесь после окончания реакции растворяли в хлористом метилене. Растущие активные центры нейтрализовали путем обработки раствора эквивалентным количеством насыщенного водного раствора бисульфата калия до нейтральной реакции органического слоя. Этот 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 взвешивали и анализировали на содержание непрореагировавших двойных связей и гидроксильных групп методами ИК-спектроскопии и химического анализа функциональных групп [7]. В некоторых опытах активные растущие центры нейтрализовали добавлением эквивалентного количества ледяной уксусной кислоты с последующим удалением путем фильтрации ее соли.

Кинетику реакции изучали методом изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1.

Анализ олигомеров методами эксклюзионной и жидкостной 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), обеспечивающих линейную калибровку в интервале ММ от ~ 200 до 5×10^5 . Элюэнтом для ГПХ служил оптически чистый ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. ММ полимеров, по данным ГПХ, рассчитывали по калибровочным кривым, описанным ранее [7].

Для жидкостной хроматографии в критическом режиме использовали колонку с сорбентом Silasorb 600 (150×4 мм). Температура колонок 60°C, скорость элюирования 0.7 мл/мин. Элюэнт – смесь метилэтилкетона и диоксана (квалификации для хроматографии) в соотношении 4:1 по объему. Распределение продуктов по типам

функциональности рассчитывали с помощью программы Миллениум 32.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре ЯМР AC-200P (200 и 50 МГц соответственно) фирмы "Bruker". Для измерений готовили насыщенные растворы исследуемых веществ в дейтерированном хлороформе. Операции по приготовлению растворов, фильтрации и заполнению ампул ЯМР осуществляли в сухом боксе в атмосфере азота. Спектры регистрировали при 20°C с накоплениями сигналов (600 циклов). При интерпретации спектров использовали справочные данные, запись спектров индивидуальных веществ, а также методики двойных резонансов.

ИК-спектры записывали на спектрометре "Specord IR-80" в интервале 4000–400 cm^{-1} в капле, помещенной между стеклами КВг, или в растворе сухого пиридина. Количественное определение концентрации гидроксильных групп проводили по полосе 3200–3600 cm^{-1} как в раздавленной капле, так и в растворе в пиридине. Концентрацию ненасыщенных групп определяли по интенсивности пика поглощения 812 cm^{-1} , соответствующего деформационным колебаниям связей СН в группе $\text{CH}=\text{CH}_2$. Коэффициент экстинкции OH-групп рассчитывали по калибровочной зависимости интенсивности или площади пиков поглощения групп OH от концентрации *трет*-бутинала и этанола в пиридине. В качестве внутреннего стандарта использовали полосы поглощения 2885 и 1450 cm^{-1} , связанные соответственно с валентными и деформационными колебаниями связей СН в группах CH_2 , или полосу поглощения карбонильных групп при 1735 cm^{-1} .

Температуру стеклования полимеров определяли с помощью метода ТМА на приборе УИП-70 и метода ДСК на приборе DSC 822^e фирмы "Метлер-Толедо".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Щелочные металлы

Полимеризацию ГЭА и ГЭМА под действием щелочных металлов проводили в массе или в растворе ТГФ при температуре, превышающей на несколько градусов температуру плавления металла. Растворение металла при интенсивном перемешивании реакционной среды происходило в

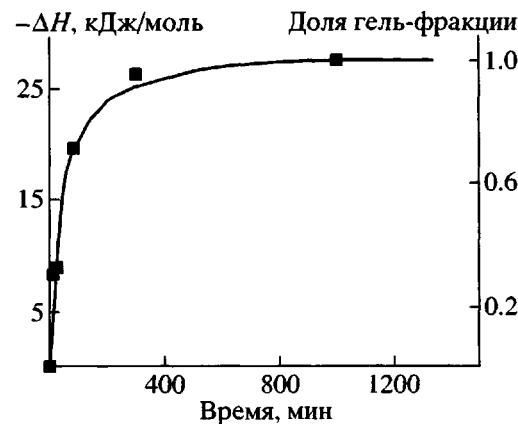


Рис. 1. Кинетическая кривая тепловыделений в процессе анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 100°C. Точками показана доля гель-фракции в образующемся полимере (правая ось ординат).

течение 10–15 мин и сопровождалось изменением цвета реакционной системы до слабо коричневого. Особенно удобно использовать калий, который легко растворяется в мономерах при температуре кипения ТГФ.

Полимеризация ГЭМА при 100°C под действием калия после растворения последнего протекает гомогенно. К моменту растворения калия в реакционной системе расходуется 13% двойных связей. Кинетика тепловыделения ГЭМА с учетом тепла, выделенного при растворении калия, представлена на рис. 1.

В результате полимеризации образуется не растворимый в хлористом метилене, ТГФ и в кипящем ДМФА сшитый каучукообразный полимер с температурой стеклования 13°C. Кинетическая кривая расходования двойных связей в ходе полимеризации практически совпадает с кинетической кривой накопления гель-фракции в полимеризующейся системе (рис. 1). Гель-фракцию определяли как долю полимера, не растворимого в кипящем ДМФА.

Доля сшитого полимера существенно уменьшается при понижении температуры полимеризации и при использовании растворителя. В последнем случае сшитый полимер может отсутствовать вовсе.

Щелочной гидролиз каучукообразного полимера приводит к его полному растворению в воде. Продукты гидролиза после нейтрализации водно-

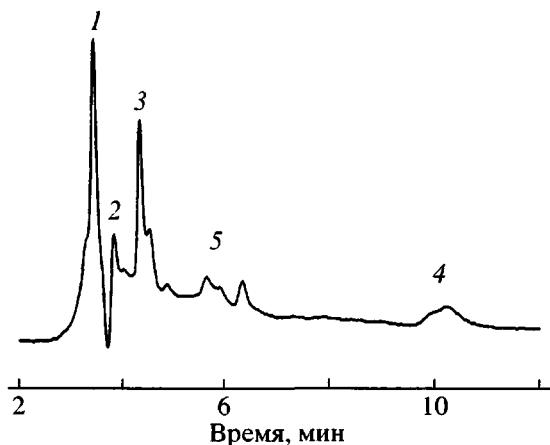


Рис. 2. Хроматограмма золь-фракции полимера, образующегося в ходе анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 70°C (обозначения пиков в тексте).

го раствора экстрагировали хлористым метиленом, сушили от остатков влаги сульфатом магния, выделяли отгонкой растворителя в вакууме и анализировали методом ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C в растворе дейтерированного хлороформа.

Анализ спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C образовавшегося олигомера свидетельствует о том, что при полимеризации образуются структуры двух типов, одна из которых соответствует гетероцепному, а другая – карбоцепному полимеру. Вклад каждой из структур может быть оценен прямым измерением доли четвертичного ($\delta = 46.8$ м.д.) и третичного ($\delta = 35.8$ м.д.) атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C . Соотношение указанных структур оказалось практически одинаковым.

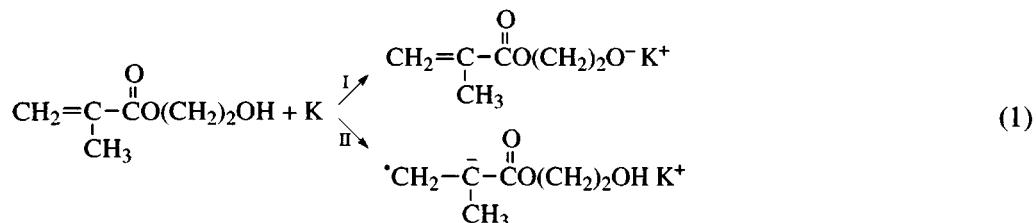
Наличие карбоцепного полимера при полимеризации ГЭМА под действием калия отчетливо выявляется при исследовании полимера методом

жидкостной хроматографии в режиме, близком к критическому. В дополнение к четырем типам молекул с гетероцепным скелетом цепи (полиэфирдиакрилаты, макроциклы, макромономеры и полиэфирдиолы) на хроматограмме полимера появляется фракция, выходящая сразу же после макромономера и частично разделяющаяся также и по ММ. Типичная хроматограмма подобного типа приведена на рис. 2. Численные характеристики ММР золь-фракции полимера для опыта, приведенного на рис. 2 при конверсии, равной 90%, следующие: $M_n = 1870$, $M_w = 5800$, $M_w/M_n = 3.15$. Полимер содержит полиэфирдиакрилатов – 23.4% (1), макроциклов – 9.9% (2), макромономеров – 20.0% (3), полиэфирдиолов – 6.0% (4) и фрагментов с карбоцепной структурой – 40.6% (5). Цифрами обозначены фракции полимера на рис. 2.

Обращает на себя внимание высокое значение полидисперсности полимера, что указывает на предгелевое состояние золя. Отметим, что при получении чисто гетероцепного полимера максимальная полидисперсность не превышает двух.

Щелочной гидролиз гетероцепного полимера приводит к образованию солей метакриловой кислоты (из концевых групп полимера) и 2-гидроксиэтил- β -окси- α -метилпропионовой кислоты (из срединных звеньев полимера), тогда как продуктами щелочного гидролиза полимера карбоцепного строения являются соль полиметакриловой кислоты и этиленгликоль. Все указанные продукты хорошо растворимы в воде.

На основании полученных экспериментальных данных однозначно следует, что иницирование полимеризации ГЭМА протекает по двум реакциям:



В дополнение к реакции иницирования по гидроксильной группе (направление I) имеет место образование анион-радикала за счет прямого взаимодействия щелочного металла с двойной связью молекулы мономера (направление II). Мы не

детализируем здесь дальнейший механизм превращений анион-радикала, который сам был предметом многочисленных исследований [8]. Можно лишь определенно утверждать, что кроме роста цепи на дианионе (продукте рекомбинации

первоначальных анион-радикалов) обязательно образуется димерный анион-радикал (продукт присоединения мономера к первоначальному анион-радикалу) с локализованными на концах растущими анионом и радикалом.

О протекании второго механизма инициирования с образованием анион-радикала однозначно свидетельствует также тот факт, что в присутствии добавок стабильного нитроксильного радикала образование сшитого каучукообразного полимера при полимеризации ГЭА подавляется. Единственным продуктом реакции при этом является хорошо растворимый полимер гетероцепочечного строения, что подтверждается данными ЯМР ^{13}C (в продукте отсутствует сигнал с $\delta = 46.8$ м.д., соответствующий четвертичным атомам углерода).

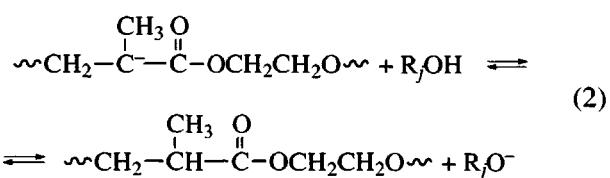
На полученных активных центрах образуются два типа полимеров с различным скелетом основной цепи: на активных центрах анионного типа – полимер гетероцепочечного строения, тогда как на активном центре радикального типа – карбоцепной полимер. Рост анион-радикального димера должен привести к образованию блок-сополимера типа A_nB_m .

Указанная особенность рассматриваемого мономера, формирующего два разных типа основной цепи под действием анионного и радикального активных центров, дает возможность выявить роль радикальной составляющей полимеризации, инициируемой переносом электрона на двойную связь. Следует отметить, что рост цепи вследствие интенсивного протекания реакций обрыва при радикальной полимеризации виниловых мономеров быстро прекращается, поэтому вкладом радикальной составляющей в рост полимерной цепи обычно можно пренебречь [8]. В рассматриваемом нами случае анионная полимеризация ГЭМА сопровождается протеканием реакций межцепного обмена, приводящих к образованию молекул с двумя метакрилатными группами [1–2, 7] и, как следствие, формированием сетчатого полимера уже на самых ранних стадиях полимеризации (рис. 1). Это приводит к резкому замедлению гибели растущих радикалов из-за диффузионных ограничений и к возрастанию роли реакции роста цепи по радикальному механизму.

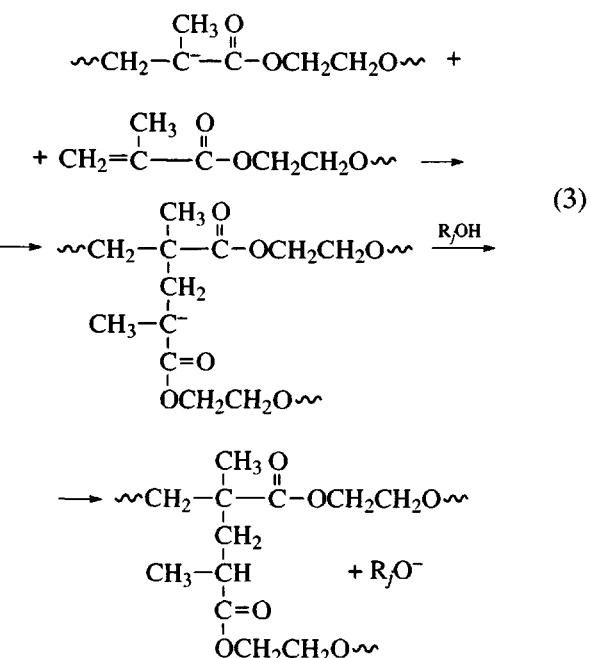
Следует заметить, что анионная полимеризация ГЭМА, сопровождающаяся переносом протона в каждом акте роста цепи, даже при наличии

в реакционной системе диметакрилатов и дианионов (или в протонированной форме диолов) приводит к возникновению только линейных цепей.

Сетчатый полимер при анионной полимеризации ГЭМА может быть получен только в том случае, если карбанион, промежуточно формирующийся при присоединении растущего аллоксиана к двойной связи, атакует двойную связь, т.е. приводит к полимеризации метакрилатов с образованием карбоцепного полимера. Однако эта реакция подавляется из-за значительно более быстрого переноса протона на карбанион:



Тем не менее, с ростом глубины превращения, т.е. по мере расходования гидроксильных групп, равновесие в этой обратимой реакции кислотно-основного равновесия постепенно смещается влево и роль анионной полимеризации, приводящей к образованию сшитых карбоцепей, возрастает:



Таким образом, при наличии сшивющего агента в рассматриваемой полимеризующейся системе реакция сшивания имеет место при протекании как радикальной, так и анионной полимеризации. Формирующийся сетчатый полимер имеет структуру блок-сополимера из карбо- и ге-

Структура сетчатого полимера, образующегося под действием металлического калия при 100°C, оцененная двумя прямыми (ЯМР ^1H и РТФ) и двумя косвенными методами (по энталпии полимеризации и температуре стеклования)

ПГЭМА	ΔH , кДж/моль	T_c , °C	ЯМР ^1H , доли	РТФ, доли
Сетчатый	-27.7	13	0.50	0.41
Карбоцепной*	-58.9(0.42)	85(0.42)	-	-
Гетероцепной**	-7.2(0.58)	-39(0.58)	0.50	0.59

Примечание. В скобках приведены значения долей соответствующих структур в сетчатом полимере.

* Экспериментальные значения ΔH и T_c .

** Расчетные значения ΔH и T_c .

тероцепного фрагментов ГЭМА. В пользу указанной структуры свидетельствуют также данные по энталпии образования.

Экспериментально измеренная величина энталпии полимеризации составляет -27.7 кДж/г-экв (рис. 1). Измеренная величина энталпии полимеризации этилметакрилата равна -58.9 кДж/моль [9]. С высокой точностью можно принять, что энталпия полимеризации ГЭМА с образованием карбоцепного полимера будет иметь такую же величину. Рассчитанная нами величина энталпии полимеризации ГЭМА при получении гетероцепного полимера составляет -7.2 кДж/моль. На основании экспериментально измеренной величины энталпии полимеризации и приведенных выше значений энталпий полимеризации ГЭМА с образованием карбо- и гетероцепных полимеров при учете аддитивного вклада обеих реакций доля карбоцепной структуры составляет 0.42, а для гетероцепной структуры - 0.58, что хорошо согласуется с данными прямых измерений методом ЯМР и РТФ.

Состав блок-сополимера может быть рассчитан также на основании данных по анализу температуры стеклования полимерной сетки, которая, как указано выше, составляет 13°C. Расчет температуры стеклования фрагментов сетки, выполненный с использованием компьютерной программы Cheops-4, основанной на аддитивном подходе [10], показал, что для карбоцепного полимера она равна 77°C, а для гетероцепного полимера -39°C. Имеющееся в литературе экспериментально измеренное значение температуры стеклования карбоцепного полимера ПГЭМА составляет 85°C [11]. Вычисленное на основании приведенных данных значение доли фрагментов

карбо- и гетероцепного полимеров в сетке равно 0.42 и 0.58 соответственно, что также вполне удовлетворительно согласуется с оценками, сделанными другими прямыми и косвенными методами (таблица).

Алкоголяты щелочных металлов

Алкоголяты щелочных металлов являются весьма эффективными инициаторами полимеризации гидроксилодержащих (мет)акрилатов, однако лишь некоторые из них пригодны для практического использования. Это обусловлено тем фактом, что инициирование полимеризации проходит путем как обменного взаимодействия с гидроксильными группами мономера, так и прямого присоединения алcoxидного иона к двойной связи мономера. В последнем случае та часть молекул, которая содержит в качестве концевой группы алcoxидную группу от инициатора, с точки зрения функциональности концевых групп дефектна, поскольку реакционноспособная двойная связь макромономера, образующаяся при инициировании по первой реакции, теряется. Поэтому практически приемлемы только такие алкоголяты, не способные взаимодействовать с двойной связью. Такому требованию соответствуют алкоголяты *трет*-бутилового спирта, не реагирующие с ненасыщенными группами метакрилатов из-за пространственных затруднений.

Данный вывод был сделан при изучении модельной реакции эквимольного или избыточного количества *трет*-бутилата лития с ГЭА в растворе дейтерированного хлороформа методом ЯМР-спектроскопии. На рис. 3 приведено изменение характера спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C в ходе реакции при комнатной температуре. Как видно, в

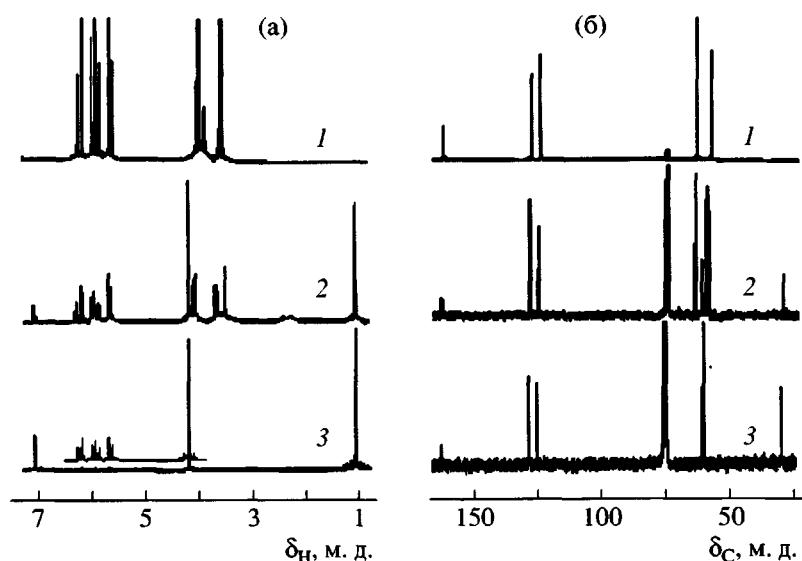
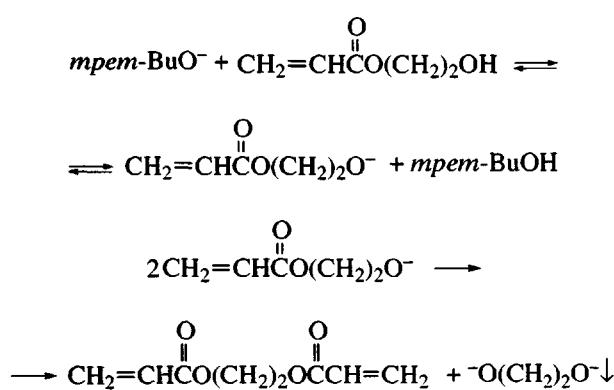


Рис. 3. Эволюция спектров ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{13}C (б) при взаимодействии эквимольных количеств ГЭА с $m\text{pem}$ -BuOLi в растворе CDCl_3 при 20°C . 1 – ГЭА, 2, 3 – ГЭА + $m\text{pem}$ -BuOLi после 4 и 48 ч реакции.

ходе реакции расходуется ГЭА, который полностью превращается в диакрилат этиленгликоля. В ходе реакции появляется также небольшое количество этиленгликоля и олигомера ГЭА. Оба этих продукта полностью исчезают по окончании реакции.

Естественно, что в качестве одного из продуктов реакции образуется *трем*-бутанол. В реакционной системе сигналы от гидроксильных групп реагентов и продуктов реакции вследствие быстрого протонного обмена наблюдаются в виде усредненного уширенного синглета с $\delta = 2.4$ м.д.

Как следует из полученных результатов, реакция формально протекает по схеме



Диакрилат этиленгликоля является единственным продуктом реакции, остающимся в растворе. Макромономер в ионной форме и дилитийэти-

ленгликолят не растворимы в реакционной среде и выпадают в осадок.

Результаты исследования этой модельной реакции позволяют сделать важный вывод о том, что *трет*-бутиксидный анион из-за пространственных затруднений не взаимодействует с двойной связью мономера, и единственный путь инициирования полимеризации состоит в обменном взаимодействии инициатора с гидроксильной группой мономера. К аналогичному выводу пришли авторы работ [12, 13] при полимеризации других акрилатных мономеров. Он полностью согласуется также с известным фактом, что алкоголяты *трет*-бутилового спирта не способны инициировать анионную полимеризацию алкил(мет)акрилатов, однако с успехом используются в качестве лигандных добавок, регулирующих стабильность и реакционную способность мономеров, инициаторов и активных растущих центров при анионной полимеризации алкил(мет)акрилатов [14].

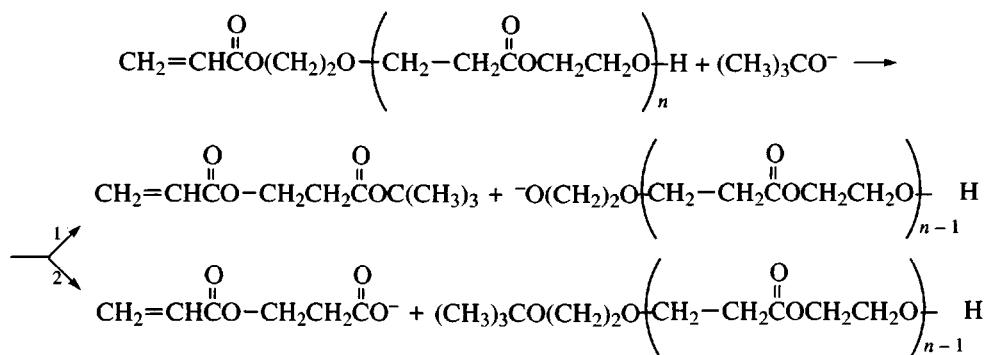
В настоящей работе мы проверили возможность протекания побочной реакции переэтерификации с участием молекул инициатора. Очевидно, что вследствие значительно более высокой кислотности гидроксильной группы мономера по сравнению с *трем-бутанолом* и низкой концентрации инициатора по сравнению с мономером вероятность протекания подобной реакции в полимеризующейся системе очень низка, хотя она и

увеличивается в ходе полимеризации при расходовании мономера.

Из-за плохой растворимости алкоголятов *трет*-бутанола в мономере в ряде опытов мы использовали *трет*-бутанол в качестве растворителя, что позволяло непосредственно использовать раствор алкоголята без специальной операции по выделению из него алкоголята. Это должно было приводить к сдвигу равновесия в реакции обмена алкоголятов со всеми спиртовыми группами системы в сторону исходных алкоголятов. Естественно, что вероятность побочных реакций с участием исходных инициаторов должна возрастать.

Анализ спектров ЯМР ^1H олигомеров ГЭА (рис. 3), полученных полимеризацией ГЭА под действием порошкообразного *трет*-BuOLi и его раствора в *трет*-бутаноле показал, что в спектре первого олигомера обнаружен сигнал метильной группы (1.25 м.д., с) от следов *трет*-бутано-

ла в олигомере. В спектре олигомера, полученного полимеризацией ГЭА под действием раствора *трет*-BuOLi в *трет*-бутаноле, кроме сигнала метильной группы от следов последнего обнаружено еще два сигнала метильной группы (1.45 и 1.18 м.д. с соотношением площадей сигналов примерно 3:1). Эти сигналы соответствуют протонам бутоксидных групп, соединенных с карбонильной и этильной группами соответственно. В согласии с ожидаемым, результаты анализа олигомеров показывают, что в отсутствие *трет*-бутанола имеет место лишь реакция инициирования путем обменного взаимодействия *трет*-BuOLi с гидроксильной группой мономера. Какие-либо побочные реакции при этом отсутствуют, тогда как при инициировании полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi в присутствии *трет*-бутанола протекают реакции переэтерификации с разрывом как ацил-кислородной (1), так и алкил-кислородной связей (2):



Вторая реакция, приводящая к образованию слабо нуклеофильного карбоксилатного аниона, не способного присоединяться к двойной связи [1], с кинетической точки зрения является необратимой реакцией обрыва кинетической цепи. Поэтому использование *трет*-бутанола в качестве растворителя его алкоголятов нецелесообразно.

Таким образом, полимеризация 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов под действием щелочных металлов протекает через образование не только аллоксидного иона, но и анион-радикала, что приводит к формированию сетчатого полимера с карбо- и гетероцепной структурами основных цепей в соизмеримых количествах. Такое резкое различие по сравнению с анионной полимериза-

цией виниловых мономеров, индуцируемой щелочными металлами, когда вкладом радикальной полимеризации можно пренебречь, связано с особенностями механизма анионной полимеризации указанных мономеров. Оно в первую очередь обусловлено появлением ди(мет)акрилатов из-за интенсивной реакции межцепного обмена и, как следствие, образованием сетчатого полимера уже на ранних стадиях полимеризации, что вызывает резкое замедление гибели растущих радикалов вследствие диффузионных ограничений. Кроме того, сетчатый полимер с карбоцепными фрагментами межузловых цепей может быть результатом и анионной полимеризации. Более подробные сведения о вкладе радикального и анионного

механизмов в формирование карбоцепей будут обсуждены нами в следующей работе.

Инициирование анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов алкоxидами щелочных металлов также развивается по реакциям обменного взаимодействия инициатора с гидроксильной группой мономера и прямого взаимодействия инициатора с двойной связью. Установлено, что использование в качестве инициатора *tert*-бutoксидного аниона позволяет избежать инициирования за счет прямого взаимодействия инициатора с двойной связью и получить 100%-ное сохранение ненасыщенности в образующихся молекулах макромономера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 5.
2. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Перехрест А.И., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43 № 8. С. 1299.
3. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 950.
4. Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K. // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.
5. Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 256.
6. Kobayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 6690.
7. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.
8. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, “живущие” полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971.
9. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
10. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров, М.: Научный мир, 1999.
11. Zaldivar D., Peniche C., Bulay A., San Roman J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1993. V. 31. P. 625.
12. Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3760.
13. Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T. // React. Functional Polymers. 1999. V. 40. P. 115.
14. Zune C., Jerome R. // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. P. 631.

Mechanism of Anionic Polymerization of 2-Hydroxyethyl (Meth)Acrylates Initiated by Alkali Metals and Their Alkoxides

B. A. Rozenberg, G. N. Boiko, L. M. Bogdanova, E. A. Dzhavadyan,
B. A. Komarov, P. P. Kushch, and G. A. Estrina

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

Abstract—It was shown that the polymerization of 2-hydroxyethyl (meth)acrylates initiated by alkali metals proceeds through the formation of not only an alkoxide anion resulting from the interaction of a metal with a hydroxyl group but also via an anion-radical arising from the interaction between the metal and the double bond. The process affords a polymer containing commensurable amounts of carbo- and heterochain structures in the backbone. The additives of free-radical polymerization inhibitors completely suppress the formation of carbochain polymer fragments. The initiation of the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl (meth)acrylates with mobile hydrogen atoms in the presence of alkali-metal alkoxides occurs via the exchange interaction of the initiator and a hydroxyl group of the monomer and through the direct interaction of the initiator with the double bond. The latter reaction leads to the loss of functionality in the macromolecule being formed. The use of a *tert*-butoxide anion with the bulky alkyl substituent as an initiator makes it possible to avoid the occurrence of the initiation reaction due to the direct interaction of the initiator with the double bond and to preserve 100% functionality in the resulting macromonomer.