

УДК 541.64:542.952

РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА ПРИ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ (МЕТ)АКРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА¹

© 2003 г. Б. А. Розенберг, Л. Л. Гурьева, Э. А. Джавадян, Г. А. Эстрина

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

Поступила в редакцию 10.12.2002 г.
Принята в печать 24.04.2003 г.

Методом жидкостной хроматографии в режиме, близком к критическому, определено распределение продуктов по типам функциональности концевых групп, образующихся при анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата. Установлено, что анионная полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата сопровождается реакциями межцепного обмена, протекающими по механизму переэтерификации, и реакциями макроциклизации при внутримолекулярной атаке растущего аллоксиациона на двойную связь собственной молекулы. Выяснено влияние некоторых условий проведения полимеризации на протекание этих реакций. Для уточнения роли промежуточного продукта в реакциях переэтерификации сложных эфиров в присутствии оснований изучена кинетика модельной реакции этилацетата с этилатом натрия в растворе этанола, содержащем небольшие количества примеси воды. Сделана оценка константы скорости образования этого промежуточного продукта, которая в условиях анионной полимеризации характеризует скорость реакции обрыва реакционной цепи на примесях воды.

ВВЕДЕНИЕ

Реакции межцепного обмена играют важную роль в процессах образования и модификации гетероцепных полимеров, приводя к изменению ММР образующегося полимера, композиционной неоднородности сополимеров и характера распределения концевых групп по макромолекулам [1–4].

При изучении анионной полимеризации (мет)акрилатных мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода и приводящих к образованию в результате “изомеризационной” полимеризации гетероцепных полимеров, как и следовало ожидать, мы столкнулись с явно выраженным протеканием побочных реакций переэтерификации [5]. Так, при полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата это приводит к образованию наряду с основным продуктом реакции макромономера, содержащего в качестве концевых групп акрилатную и гидроксильную группы, также и побочных продуктов – полиэфиридаакрилата и полиэфирдиола [5].

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).

Протекание близких по природе побочных реакций при анионной полимеризации (мет)акрилатов хорошо известно [6–8]. Много лет проблема поиска путей минимизации этих реакций постоянно находилась в центре внимания исследователей и в последние годы наметился ряд подходов ее решения за счет выбора лигандов, регулирующих распределение электронной плотности и стericеской доступности как инициаторов, так и активных растущих центров, а также подходящих экспериментальных условий (низкие температуры, хорошо сольватирующие растворители), дающих возможность подавить побочные реакции и превратить анионную полимеризацию алкил(мет)акрилатов в хорошо контролируемый процесс “живой” полимеризации [9, 10].

Изучение детального механизма анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих в составе молекулы мономера группы с подвижным атомом водорода, только начинается [5]. Однако уже сегодня очевидно, что незначительные изменения в строении мономера (наличие группы с подвижным атомом водорода) приводят к существенным различиям в механизме протекания практически всех элементарных актов процесса образования полимера.

Активный растущий центр, представляющий собой аллоксидный анион, формируется при вза-

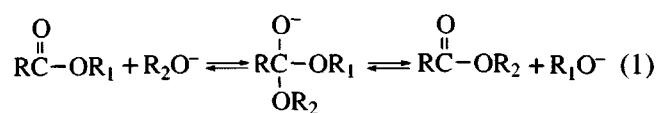
имодействии любого инициатора анионной полимеризации с гидроксильной группой мономера [5]. Отметим, что этот механизм инициирования при наличии в мономере гидроксильной группы является доминирующим, поскольку вероятность образования активных растущих центров за счет обычного при анионной полимеризации (мет)акрилатов прямого взаимодействия инициатора с двойной связью мономера, равно как и вероятность прямого взаимодействия инициатора со сложноэфирной группой и связями С–Н, имеющими кислый характер, невелика. Две последние упомянутые выше реакции являются наряду с аналогичными реакциями с участием активных растущих карбанионов основными побочными реакциями при анионной полимеризации (мет)акрилатов.

Рост цепи протекает в два последовательных элементарных акта: присоединение растущего аллоксидного аниона (в виде свободного иона или ионной пары в зависимости от диэлектрической постоянной реакционной среды) к двойной связи с образованием стабилизированного сопряжением с карбонильной группой карбаниона с последующим переносом на него протона от любой гидроксильной группы (внутри- или межмолекулярно) и соответственно регенерацией активного растущего центра.

Наличие гидроксильной группы в мономерных и полимерных молекулах обеспечивает легкий обмен с активными растущими центрами, что дает возможность “оживлять” их, т.е. подобные гомофазные полимеризующиеся системы являются “живыми”.

Основная побочная реакция при анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих группы с подвижным атомом водорода, как упомянуто выше, – реакция межцепного обмена, протекающая по механизму реакции переэтерификации с участием сложноэфирных групп мономера и полимера [5].

Механизм этого процесса можно записать в виде следующей общей схемы:



Протекание реакции (1) при анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов доказано с использованием методов адсорбционной хроматографии, термомеханического анализа и растворимости [5]. Основная задача настоящей работы

состояла в получении более подробной информации об этой реакции.

Для решения этой задачи был использован метод жидкостной хроматографии в критическом режиме, который является наиболее информативным и, пожалуй, уникальным инструментом изучения реакционноспособных олигомеров с неоднородной химической структурой [11]. С помощью специально определенных для олигомеров гидроксиэтил(мет)акрилатов условий жидкостной хроматографии, близких к критическому режиму, оценено распределение всех образующихся продуктов по типам функциональности концевых групп. Выяснено влияние некоторых условий проведения полимеризации на протекание реакции (1) и других реакций межцепного обмена. Уточнены также выводы относительно роли промежуточного продукта с тетраэдрическим атомом углерода в реакции (1), сформулированные ранее [5], и с использованием модельных реакций сделана оценка константы скорости образования этого промежуточного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) и этилацетата и их физико-химические характеристики описаны ранее [5].

В качестве инициаторов анионной полимеризации ГЭА использовали *трет*-бутилат лития, синтезированный растворением лития в избытке абсолютного *трет*-бутанола при кипячении в атмосфере сухого аргона. После отгонки спирта *трет*-бутилат лития выделяли в твердом состоянии. Выход продукта количественный.

Полимеризацию осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном обогреваемой рубашкой, мешалкой, вакуумной линией и линией с очищенным аргоном. Инициатор вводили в твердом состоянии, либо в растворе *трет*-бутанола. Для предотвращения термически индуцируемой радикальной полимеризации ГЭА реакции проводили в присутствии добавок нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидил-оксила в количестве 0.01 мас. %. Реакционную смесь после окончания реакции растворяли в хлористом метилене. Растущие активные центры нейтрализовали путем обработки раствора большим избытком углекислоты или эквивалентным количеством насыщенного водного раствора бисульфата калия до нейтральной реакции органического слоя. Органический слой отделяли от водного слоя, высу-

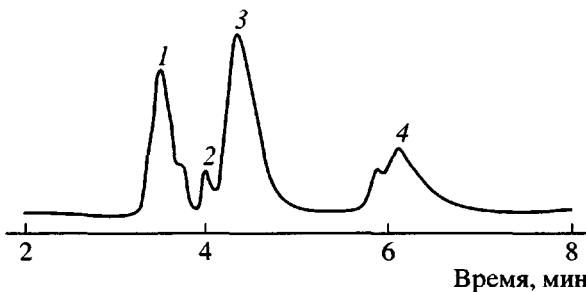


Рис. 1. РГФ-хроматограмма полимера ГЭА. Условия его получения и некоторые характеристики даны в табл. 1.

шивали от остатков влаги прокаленным сульфатом магния, последний удаляли путем фильтрации или декантации с промывкой твердой фазы хлористым метиленом, который соединяли с фильтратом. После удаления растворителя продукт реакции анализировали на содержание непрореагировавших двойных связей и гидроксильных групп методами ИК-спектроскопии и химического анализа функциональных групп [5].

Анализы 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. Для расчета молекулярных масс по данным ГПХ использовали калибровочные кривые, описанные ранее [5].

Для жидкостной хроматографии в критическом режиме применяли колонку с сорбентом Silasorb 600 (150×4 мм). Температура колонок 60°C, скорость элюирования 0.7 мл/мин. В качестве элюента применяли смесь метилэтилкетона и диоксана (квалификации для хроматографии) в соотношении 4:1 по объему. Распределение продуктов по типам функциональности рассчитывали с использованием программы Millenium 32.

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре ЯМР AC-200P (200 МГц – ^1H и 50 МГц – ^{13}C) фирмы "Bruker". Для измерений готовили насыщенные растворы исследуемых веществ в дейтерированном хлороформе. Операции по приготовлению растворов, фильтрации и заполнению ампул ЯМР проводили в сухом боксе

в атмосфере азота. Спектры регистрировали при 20°C с накоплениями сигналов (600 циклов). При интерпретации спектров использовали справочные данные, спектры индивидуальных веществ, а также методики двойных резонансов.

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

ИК-спектры ацетата натрия и продукта взаимодействия этилацетата с этилатом натрия в растворе этанола записывали, используя таблетки с КBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная хроматограмма продукта олигомеризации ГЭА, полученная методом жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим. На ней отчетливо видны четыре основные группы пиков, соответствующие олигомерам с одной и двумя концевыми гидроксильными группами и олигомерам, не содержащим концевых гидроксильных групп (линейные и циклические). Природа пиков была идентифицирована как по положению пика на хроматограмме, т.е. по временам выхода фракций олигомера с различной природой концевых групп, определяемым полярностью концевых групп, так и с использованием метода добавок "свидетелей" (этенгликоля и диакрилата этиленгликоля). Как и следовало ожидать, продукты анионной полимеризации ГЭА содержат олигомеры с двумя акрилатными концевыми группами, с одной акрилатной группой и одной гидроксильной концевыми группами, с двумя гидроксильными концевыми группами. Кроме того, на хроматограмме можно выделить пик 2, который соответствует молекулам олигомера, не содержащим концевых групп

Таблица 1. Характеристика РТФ и MMP продуктов анионной полимеризации ГЭА

инициатор	Условия реакции			Конверсия, %	Содержание продуктов полимеризации*, %				MMP		
	исходное мольное соотношение ГЭА : инициатор	T, °C			1	2	3	4	M _n	M _w	M _n /M _w
<i>trem</i> -BuOLi	34.0	20	80	19.5	9.8	48.4	22.3	1120	1800	1.61	
<i>trem</i> -BuOLi + <i>trem</i> -BuOH**	45.6	60	94	22.4	8.7	45.6	23.3	1410	2790	1.98	

* 1 – полиэфирдиакрилаты, 2 – макроциклы, 3 – макромономеры, 4 – полиэфирдиолы.

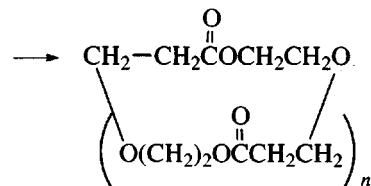
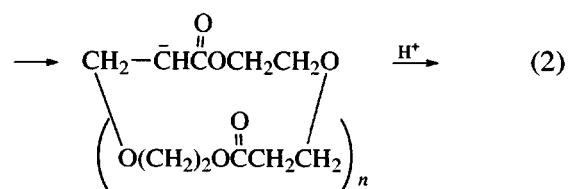
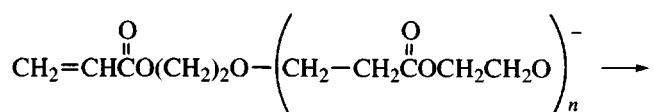
** *trem*-BuOH быстро отгоняли в вакууме после загрузки всех компонентов.

(макроциклы). Природа пика 2 была определена не только по его положению на хроматограмме, но и по отсутствию поглощения двойных связей при детектировании продуктов реакции УФ-детектором. Как и следовало ожидать, пики 1 и 3 легко идентифицируются УФ-детектором в области поглощения двойных связей ($\lambda = 205-220$ нм), тогда как в продуктах пика 4 такое поглощение отсутствует.

Обращает на себя внимание тот факт, что пики 1 и 4 неоднородны. Специальные исследования показали, что правое плечо пика 1 соответствует времени выхода на хроматограмме диоксана, а наличие левого и правого плеч на пике 4 связано с тем, что полиэфирдиолы в выбранных условиях частично разделяются и по молекулярной массе [12]. Еще одной возможной причиной появления левого плеча на пике 4 может быть образование продуктов клайзеновской конденсации (см. ниже).

Молекулярные характеристики и массовые доли олигомеров с различными функциональными концевыми группами, полученных при варьировании условий полимеризации, приведены в табл. 1. Расчет массовой доли полиэфирдиакрилатов (пик 1) проводили за вычетом из общей площади пика площади правого плеча. Как видно из таблицы, массовая доля продуктов обмена (полиэфирдиакрилатов, полиэфирдиолов и макромономера), как и величина коэффициента полидисперсности образующегося олигомера, при высоких конверсиях стремятся к равновесным значениям, соответственно равным 0.25, 0.25, 0.50 и 2.

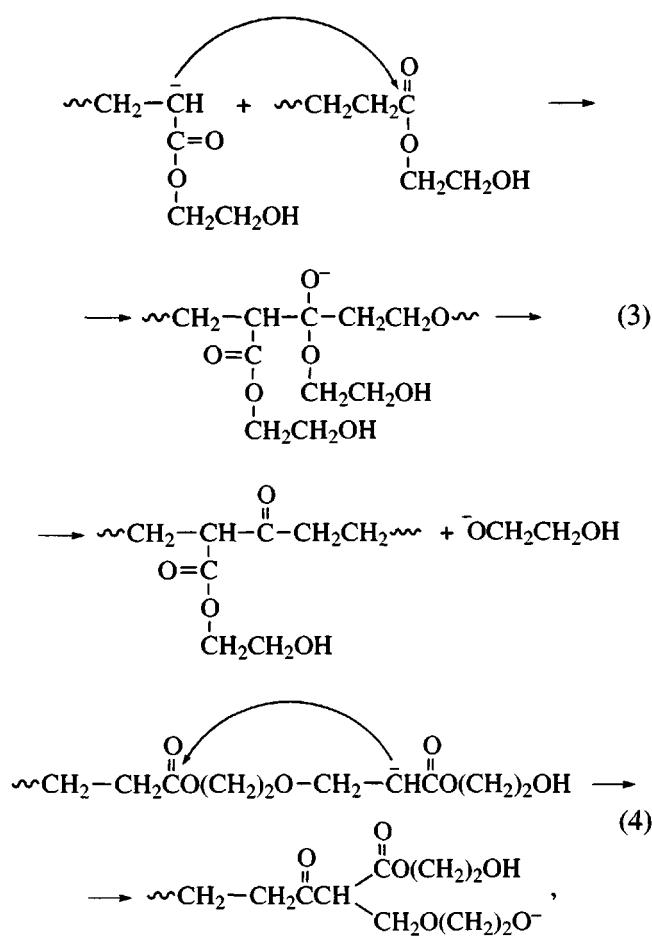
Циклические продукты в рассматриваемом случае могут образоваться только при атаке активного растущего аллоксидного аниона на двойную связь собственной молекулы:



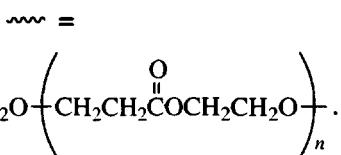
Циклические макромолекулы могли бы образовываться также при взаимодействии растущего аллоксидного аниона с любой карбонильной группой собственной цепи. Однако макроциклы при внутримолекулярной атаке не появляются из-за того, что при ацил-кислородном расщеплении сложноэфирной связи образуется линейная молекула, аналогичная исходной.

Следует отметить, что полученные результаты, как уже отмечено, не исключают протекание другой возможной реакции межцепного обмена, весьма характерной для анионной полимеризации алкил(мет)акрилатов [10], протекающей по реакции, аналогичной клайзеновской конденсации, при меж- или внутримолекулярной атаке резонансно-стабилизированного карбаниона на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы.

Эти возможные реакции в случае анионной полимеризации ГЭА можно записать в следующем виде:



где



Как видно из схемы, разветвленный полиэфирдиакрилат – продукт межмолекулярной клайзеновской конденсации (3), содержащий одну концевую гидроксильную группу в разветвлении, должен был бы на хроматограмме занимать место между пиками 1 и 3, а разветвленный полиэфирдиол – продукт внутримолекулярной клайзеновской конденсации (4) должен был бы на хроматограмме занимать место между пиками 3 и 4. Последнему требованию отвечает положение левого плеча на пике 4. Хотя природа плеча остается до конца не выясненной, тем не менее можно отметить, что доля этого продукта заведомо мала по сравнению с другими типами макромолекул,

образующимися в ходе анионной полимеризации ГЭА. Низкий вклад или полное отсутствие продуктов клайзеновской конденсации при анионной полимеризации акрилатов, содержащих группу с подвижным атомом водорода, является еще одной отличительной чертой по сравнению с анионной полимеризацией алкилакрилатов. Это различие связано с тем, что перенос протона на резонансно-стабилизированный карбанион в первом случае протекает намного быстрее, чем характерное время образования связи С–С при клайзеновской конденсации. С другой стороны, этот факт означает также, что стационарная концентрация резонансно-стабилизированного карбаниона в полимеризующейся системе много меньше, чем концентрация активных растущих алкооксидных анионов. Очевидно также, что роль реакций клайзеновской конденсации должна возрастать с глубиной превращения мономера.

Сделанное отнесение пиков полностью соответствует их ожидаемому положению на хроматограмме. Накопление всех продуктов полимеризации с использованием препаративной жидкостной хроматографии в критическом режиме и детальный анализ их химической структуры различными физико-химическими методами даст возможность уточнить отнесение химической природы образующихся продуктов с разными концевыми функциональными группами, сделанное в настоящей работе, а также механизм их образования.

Изменение условий реакции (табл. 1) несущественно влияет на РТФ образующихся продуктов, а молекулярно-massовые характеристики определяются величиной конверсии функциональных групп.

Далее мы обсудим некоторые новые данные по механизму реакции переэтерификации. Образование промежуточного комплекса с тетраэдрическим атомом углерода (реакция (1)) является стадией, определяющей скорость реакции переэтерификации [13, 14]. С целью получения количественной информации о скорости образования промежуточного комплекса была изучена кинетика модельной реакции этилата натрия с этилацетатом в растворе этанола, содержащем следы воды.

Смешение реагентов при комнатной температуре приводит к фазовому разделению и образованию твердого бесцветного кристаллического осадка. В жидкой фазе при этом уменьшается концентрация сложного эфира, что отчетливо фиксируется по снижению интенсивности полосы карбонильного поглощения. В то же время в дисперсной твердой фазе полоса карбонильного поглощения полностью отсутствует (рис. 2,

спектр 1). Можно думать, что фазовое разделение связано с выпадением этилата натрия в осадок из-за добавления сложного эфира, который для этилата натрия является плохим растворителем по сравнению с этанолом. Однако это предположение следует отвергнуть, поскольку в данном случае концентрация сложного эфира в жидкой фазе должна была бы возрасти, а не уменьшиться. Полученные данные означают, что твердофазным продуктом, в котором карбонильное поглощение отсутствует, мог быть ацетат натрия, образовавшийся в результате щелочного гидролиза этилацетата. Сопоставление ИК-спектров полученного продукта и ацетата натрия (рис. 2, спектр 2) не оставляет сомнений в правильности этого заключения, которое также подтверждается результатами идентификации кристаллического продукта по температуре плавления, данным элементного анализа и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H (табл. 2).

Таким образом, все использованные методы дали возможность сделать однозначное заключение, что выделенный кристаллический продукт представляет собой ацетат натрия, который мог образоваться только как результат необратимой реакции щелочного гидролиза этилацетата. Механизм этих превращений может быть понят из данных по кинетике щелочного гидролиза, которую регистрировали по уменьшению интенсивности поглощения карбонильной группы в ходе гидролиза при сильном разбавлении реакционной системы этанолом, когда система становится гомогенной. На рис. 3 приведены кинетические кривые при трех различных соотношениях этилацетата и этилата натрия. Концентрацию этанола при этом поддерживали постоянной.

Как видно из кинетических кривых, при всех соотношениях компонентов реакция протекает до полного превращения компонента, взятого в

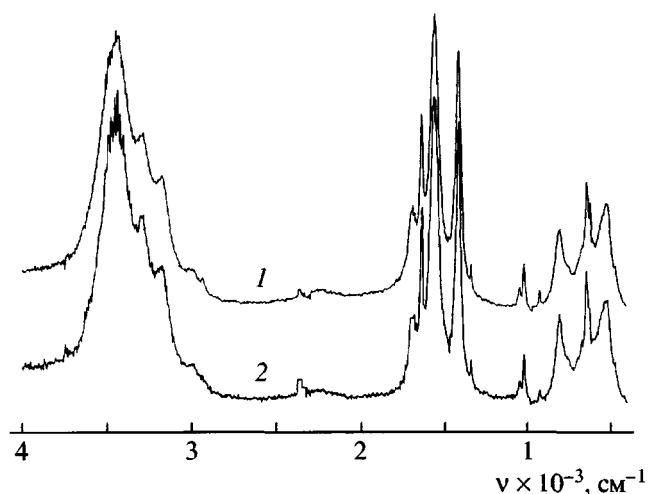


Рис. 2. ИК-спектры продукта взаимодействия этилацетата с эквимольным количеством этилата натрия в растворе этилового спирта (1) и ацетата натрия (2).

недостатке (этилата натрия). Это означает, что концентрация примеси воды в указанных экспериментах была не ниже концентрации этилата натрия.

Реакция после смешения реагентов начинается с максимальной скоростью, которая тем выше, чем больше концентрация сложного эфира. Продельное превращение также достигается быстрее при более высоких концентрациях этилацетата.

При наличии примесей влаги в реакционной системе устанавливается равновесие между концентрациями двух типов нуклеофилов



То обстоятельство, что опыты проводили при высокой концентрации спирта (примерно на три порядка выше, чем содержание этилата натрия), дает основание утверждать, что равновесие реак-

Таблица 2. Идентификация продукта реакции этилацетата с этилатом натрия в растворе этилового спирта

Вещество	Элементарный анализ			$T_{\text{пл}}$, °C	δ_{H} , м.д.
	C	H	Na		
Ацетат натрия	30.01 29.27	4.82 3.65	27.64 28.05	332–334* 324	1.58**
Продукт реакции этилацетата с этилатом натрия	31.01	4.82	27.64	330–332	1.58

Примечание. В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

* Значение $T_{\text{пл}}$ по "Справочнику химика". М.; Л.: Химия, 1964. Т. II. С. 145.

** Соответствует сигналам протонов группы CH_3 .

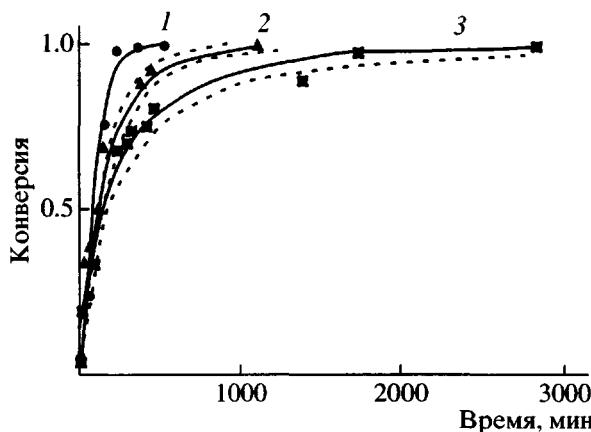
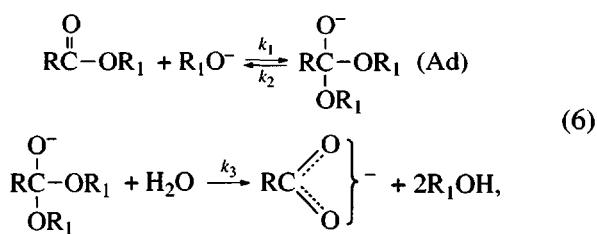


Рис. 3. Кинетические кривые расходования этилацетата при его взаимодействии с этилатом натрия в растворе этанола при 25°C. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3. Пунктиром обозначены кинетические кривые, рассчитанные по уравнению (III).

ции (5) в выбранных условиях сильно сдвинуто влево. Поэтому основные реакции в изученной модельной системе при наличии примесей воды можно записать в виде последовательности двух реакций:



где $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}_1 = \text{C}_2\text{H}_5$, k_1 , k_2 и k_3 – константы скорости реакций. Для указанной схемы должно быть справедливо соотношение констант скорости $k_2[\text{Ad}] \gg k_1 \ll k_3$, а также $k_2 \ll k_3[\text{H}_2\text{O}]$, поскольку в результате гидролиза образуется резонансно стабилизованный ацетат-анион.

В квазистационарном приближении по концентрации промежуточного продукта реакции

Таблица 3. Константа скорости образования промежуточного комплекса реакции переэтерификации

Опыт, №	[EtOAc] ₀	[EtONa] ₀	[EtOH] ₀	$k_1 \times 10^3$, л/моль с
	моль/л			
1	0.089	0.0754	16.9	0.93
2	0.103	0.059	16.9	1.17
3	0.119	0.041	16.9	1.17

$$k_1^{cp} = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ л/моль с}$$

([Ad]) скорость расходования этилацетата (EtOAc) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{EtOAc}]_0 (1 - \alpha\beta)(1 - \alpha)[\text{H}_2\text{O}]}{k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{O}]}, \quad (I)$$

где α – глубина превращения этилацетата, равная

$$\alpha = ([\text{EtOAc}]_0 - [\text{EtOAc}]) / [\text{EtONa}]_0,$$

$$\text{и } \beta = [\text{EtONa}]_0 / [\text{EtOAc}]_0$$

При $k_3[\text{H}_2\text{O}] \gg k_2$ уравнение перепишется в виде

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1 [\text{EtOAc}]_0 (1 - \alpha\beta)(1 - \alpha), \quad (II)$$

а при $t = 0$ уравнение (II) принимает вид

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_0 = k_1 [\text{EtOAc}]_0$$

Вычисленное по начальным скоростям значение константы скорости реакции образования промежуточного продукта реакции равно $k_1 = (1.1 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ л/моль с (табл. 3).

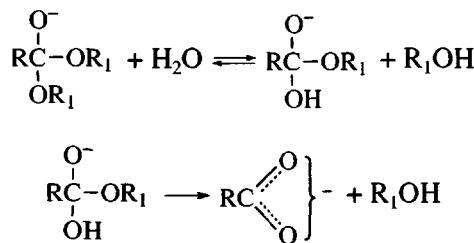
Уравнение (II) после интегрирования приобретает вид

$$\frac{\ln(1 - \alpha\beta) - \ln(1 - \alpha)}{1 - \beta} = k_1 [\text{EtOAc}]_0 t \quad (III)$$

и дает возможность вполне удовлетворительно описать кинетические кривые при всех выбранных начальных условиях (табл. 3) и величине константы скорости образования промежуточного продукта, определенной по значениям начальной скорости.

Проведенный анализ кинетических кривых свидетельствует о правильности кинетической схемы (6). С другой стороны, эти результаты указывают на то, что реакция промежуточного продукта реакции Ad с водой идет значительно быстрее, чем устанавливается равновесие при его образовании (первая реакция на схеме (6)).

Очевидно, что вторая реакция на схеме (6) является сложной и также протекает через две последовательные реакции



На первой стадии образуется промежуточный продукт, аналогичный Ad, но в котором одна аллоксильная группа заменена на гидроксильную группу. На второй стадии происходит мономолекулярный распад промежуточного продукта, что и приводит к формированию конечных продуктов гидролиза.

Наличие подобных реакций в полимеризующейся системе означает по существу обрыв реакционной цепи [5], поскольку образующийся слабоакцепторный карбоксилатный анион не способен присоединяться к двойной связи.

Определенная величина константы скорости модельной реакции k_1 дает представление не только о величине константы скорости реакции переэтерификации (в действительности эта величина должна быть еще выше из-за более высокой реакционной способности карбонильной группы в α - β -ненасыщенных эфирах), но и скорости обрыва реакционной цепи при анионной полимеризации изученных (мет)акрилатов в присутствии воды.

Авторы признательны Б.А. Комарову, Л.М. Богдановой и Н.Ф. Суркову за помощь в работе и Я.И. Эстрину за полезное обсуждение результатов жидкостной хроматографии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. // Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
2. Penczek S., Kubisa P., Matyaszewski K. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 68/69. P. 1.
3. Ultrachi L.A. // Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. New York: Hanser Publ., 1990.
4. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by Fakirov S. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley, 1999.
5. 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.
6. Wiles D. M. // Structure and Mechanism in Vinyl Polymerization / Ed. by Tsuruta T., O'Driscoll K.F. New York: Marcel Dekker, 1969. P. 233.
7. Riess G., Hurtrez G. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kroschwitz J.L. New York: Wiley, 1985. P. 555.
8. Tessie P., Fayt R., Haukeer J.P., Jacobs C., Jerome R., Leemans L., Varshney S.K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1990. V. 32. P. 61.
9. Wang J.S., Jerome R., Teyssie P.J. // J. Phys. Org. Chem. 1995. V. 8. P. 208.
10. Zune C., Jerome R. // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. P. 631.
11. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузав А.И. // Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
12. Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 76. P. 129.
13. Bender M.L. // Chem. Reviews. 1960. V. 60. P. 53.
14. Беккер Г. // Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. С. 304.

Interchain Exchange Reactions in the Anionic Polymerization of (Meth)Acrylates Containing Groups with Mobile Hydrogen Atoms

B. A. Rozenberg, L. L. Gur'eva, E. A. Dzhavadyan, and G. A. Estrina

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

Abstract—For products arising from the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate, the end-group functionality type distribution was determined by liquid chromatography under conditions close to critical. It was shown that the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate is accompanied by exchange interaction reactions following the transesterification mechanism and by macrocyclization reactions resulting from the intramolecular attack of a growing alkoxide anion at the double bond of its own molecule. The effect of some polymerization conditions on the above reactions was ascertained. To define the role of the intermediate product in the transesterification of esters in the presence of bases, the kinetics of the model reaction of ethyl acetate and sodium ethylate in an ethanol solution containing small amounts of water was investigated. The rate constant of the formation of this intermediate product was estimated; under the conditions of anionic polymerization, this rate constant characterizes the rate of chain termination reaction involving water admixtures.