

УДК 541.64:543.544:539.2

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ¹

© 2004 г. Г. А. Эстрина, Б. А. Комаров, Я. И. Эстрин, Б. А. Розенберг

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Семёнова, 1*

Поступила в редакцию 18.06.2003 г.

Принята в печать 23.09.2003 г.

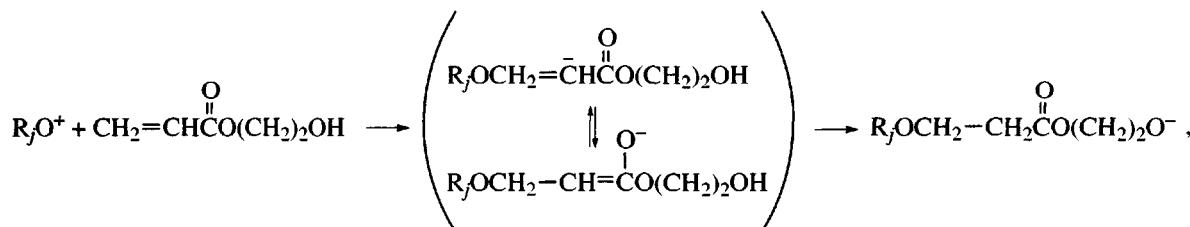
Методом жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим, изучено РТФ олигомеров, полученных анионной полимеризацией 2-гидроксиэтилакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата, которая протекает с изомеризацией активного центра вследствие переноса протона и образованием гетероцепных полиэфиров. Показано, что в продуктах полимеризации наряду с целевыми гидрокси(мет)акрилатными олигомерами содержатся ди(мет)акрилатные и дигидроксильные макромолекулы, обнаружены также макроциклы и в особых условиях полимеризации – карбоцепные фрагменты макромолекул. Обсуждаются механизмы побочных реакций, приводящие к перераспределению функциональных групп между макромолекулами.

ВВЕДЕНИЕ

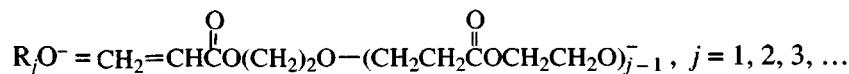
Многие процессы синтеза полимеров сопровождаются реакциями межцепного обмена, приводящими к перераспределению концевых функциональных групп по макромолекулам [1, 2]. Идентификация продуктов реакции межцепного обмена является весьма сложной задачей, поскольку их протекание практически не изменяет средних характеристик полимера: среднечисленной ММ, состава и строения основных цепей макромолекул, концентрации и природы концевых функциональных групп. Большинство традиционных физико-химических методов исследования полимеров (ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, химический анализ и другие) не позволяют идентифицировать даже качественно протекание реакций межцепного обме-

на. Однако данные о реальном составе макромолекул, особенно о распределении функциональных групп между ними, являются весьма важными не только с познавательной, но и с практической точки зрения. Эти сведения играют особенно большую роль в случае реакционноспособных олигомеров, поскольку такое распределение самым непосредственным образом влияет на свойства материалов, получаемых на их основе, и даже на саму возможность дальнейшего использования олигомеров.

Данная проблема возникла, в частности, при изучении процессов анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих подвижный атом водорода. Эта реакция протекает с переносом протона в каждом акте роста цепи и приводит к образованию гетероцепных полиэфиров, которые практически невозможно получить другими способами. На схеме показан механизм такой полимеризации на примере 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА) [3, 4]:

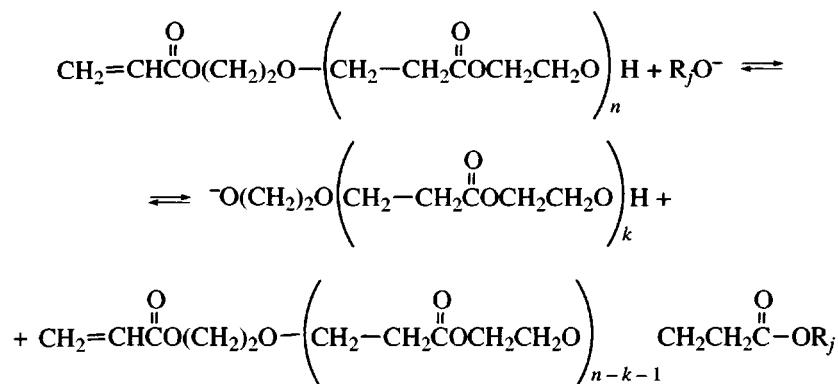


где



Как видно из схемы, образующиеся полимеры (олигомеры) должны иметь акрилатную двойную связь на одном конце макромолекулы и гидроксильную группу на другом, т.е. они являются макромономерами. При этом, изменения длину цепи, можно в широких пределах варьировать их свойства.

Однако, как и во многих других процессах, основная реакция роста цепи может сопровождаться побочными реакциями, главная из которых – реакция межцепного обмена, протекающая по механизму переэтерификации [5–7]



Результатом этой побочной реакции является образование наряду с целевым продуктом (макромономером) макромолекул, содержащих акрилатные группы на обоих концах цепи (полиэфирдиакрилатов) и эквивалентного количества макромолекул с двумя концевыми гидроксильными группами (полиэфирдиолов).

Очевидно, что без использования методов анализа, позволяющих количественно оценивать интенсивность протекания побочных реакций, невозможна разработка способов их подавления с тем, чтобы получать продукты, максимально близкие по своей структуре к желаемым.

Наиболее эффективный способ анализа распределения макромолекул по типам функциональности – жидкостная хроматография в условиях, близких к критическим, т.е. в режимах, промежуточных между адсорбционным и эксклюзионным. Критические условия обеспечивают независимость объемов удерживания макромолекул с однородным строением основной цепи от ее длины. В этих условиях линейные макромолекулы, не содержа-

щие сильно сорбирующиеся функциональные группы, выходят вблизи исключенного объема, а объемы удерживания функциональных макромолекул определяются главным образом природой и числом функциональных групп [8–10]. Объемы удерживания циклических макромолекул обычно больше, чем линейных бесфункциональных макромолекул. В то же время объемы удерживания разветвленных макромолекул меньше, чем линейных цепей той же функциональности.

В данной статье описаны разработанные нами методы хроматографического анализа РГФ олигогидроксиэтил(мет)акрилатов (**ОГЭА** и **ОГЭМА**) и показано, как результаты анализа используются для определения природы и интенсивности протекания побочных реакций в ходе синтеза олигомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры перед использованием подвергали вакуумной перегонке. Инициаторами служили металлический калий и *трет*-бутилат лития. Ка-

лий очищали от окисла и гидроокиси кипячением в ТГФ в атмосфере аргона. *Трет*-бутилат лития получали растворением лития в кипящем *трет*-бутаноле в атмосфере аргона с последующей вакуумной отгонкой растворителя.

Полимеризацию проводили в стеклянном термостатируемом реакторе с мешалкой, соединенном с вакуумной линией и линией подачи очищенного аргона. При использовании калия температуру реакционной смеси поддерживали несколько выше температуры плавления металла, образующийся водород откачивали. В этих условиях при интенсивном перемешивании растворение металла в мономере происходит за несколько минут. *Трет*-бутилат лития вводили в мономер в виде раствора в ТГФ. Во избежание радикальной полимеризации мономеров в процессах перегонки и полимеризации к ним добавляли 0.01 мас. % тетраметилпиперидил-*N*-оксида.

По окончании полимеризации реакционную смесь разбавляли метиленхлоридом, нейтрализовали уксусной кислотой или насыщенным водным раствором бисульфата калия, отделяли органический слой, остатки влаги удаляли обработкой безводным сульфатом магния с последующим фильтрованием. Растворитель отгоняли под вакуумом.

Исчерпывающее акрилирование ОГЭА проводили в толуольном растворе обработкой небольшим избытком акрилоилхлорида в присутствии триэтиламина.

Хроматографический анализ выполняли на хроматографе фирмы "Waters", оснащенном рефрактометрическим детектором и спектрофотометрическим детектором с диодной линейкой. Хроматограммы регистрировали и обрабатывали с помощью программы Millennium-32. Для анализа РТФ использовали колонку 250 × 4 мм с сорбентом Silasorb SPH 600 (5 μ), скорость подачи элюента составляла 0.7 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В последние два десятилетия разработана количественная теория хроматографии в условиях, близких к критическим [8–11]. Имеются многочисленные исследования, в которых проведен анализ РТФ конкретных функциональных олигомеров – полиэфирдиолов [12, 13], эпоксидных

смол [14], гидроксиолигобутадиенов [15, 16] и т.д. в условиях, близких к критическим. При этом используются в основном два способа подбора критических условий.

Первый способ требует наличия набора хорошо охарактеризованных бес- и монофункциональных образцов полимеров с узким ММР и известными значениями ММ в возможно более широком интервале. Он заключается в том, что после предварительного расчета состава бинарного элюента, обеспечивающего критические условия для данного полимера (в соответствии с работами [8, 9]), определяют зависимость объема удерживания бесфункциональных полимеров от их ММ. Если объемы удерживания возрастают с повышением ММ (адсорбционный режим), то корректируют состав элюента, увеличивая долю более "сильного" компонента. Если объемы удерживания уменьшаются с ростом ММ (эксклюзионный режим), то увеличивают долю "слабого" компонента. После нескольких шагов итерации удается, как правило, подобрать состав элюента, который обеспечивает независимость объема удерживания от ММ. Более точно состав элюента подбирается уже с использованием монофункциональных стандартов, поскольку наличие в макромолекуле сильно сорбирующейся функциональной группы приводит к более резкой зависимости объема удерживания от ММ. Дополнительное уточнение условий элюирования может быть обеспечено варьированием температуры колонки.

Описанный способ подбора критических условий является наиболее надежным. Он был использован, в частности, при разработке методов анализа РТФ гидроксиолигобутадиенов [15, 16]. При этом было продемонстрировано, что независимость объемов удерживания от ММ как для бесфункциональных макромолекул, так и для монофункциональных соблюдается в интервале $M = (2.5 \times 10^3) - (7.0 \times 10^4)$. Однако для очень многих типов полимеров данный способ применить невозможно по той причине, что соответствующие наборы образцов, хорошо охарактеризованных по ММ и функциональности, практически недоступны. Тогда применяется второй способ, при котором используются образцы с широким ММР и не известным заранее РТФ. После предварительного расчета состава бинарного элюента анализируется характер хроматограммы, полу-

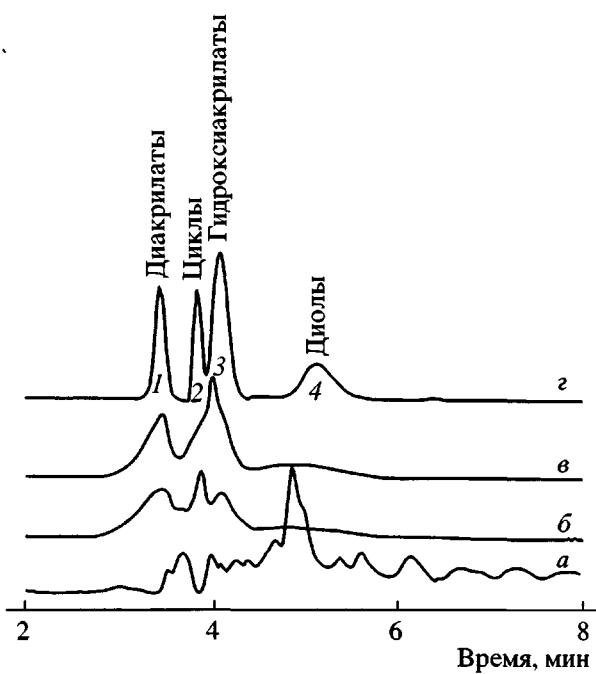


Рис. 1. Подбор критических условий элюирования для ОГЭА. Элюент МЭК (а), а также МЭК : диоксан = 75 : 25 (б) и 85 : 15 (в, г). Температура колонки 25 (а–в) и 60°C (г), детектор рефрактометр. Пояснения в тексте.

ченной с этим составом. В случае адсорбционного режима на хроматограмме имеются, как правило, две или три группы пиков, частично перекрывающихся между собой. При переходе в эксклюзионный режим пиков становится значительно меньше, они сильно уширены и частично перекрываются. После нескольких шагов коррекции удается подобрать такой состав элюента, при котором на хроматограмме наблюдается минимальное количество наиболее узких пиков, причем первый пик выходит вблизи исключенного объема. Для образцов с разными ММ объемы удерживания всех основных пиков на хроматограммах, полученных в критических условиях, должны быть близки между собой для каждого типа функциональности. Поскольку средняя функциональность образца известна, дополнительным доказательством того, что имеет место разделение только по функциональности, может быть подсчет средней функциональности из хроматограмм.

При синтезе ОГЭА и ОГЭМА мы имели возможность варьировать только средние значения ММ олигомеров при довольно широком ММР (полидисперсность ~2). Способы получения оли-

гомеров такого рода с узким ММР и заранее известной функциональностью пока неизвестны. Именно поэтому подбор критических условий проводили вторым способом.

Хроматография ОГЭА в критических условиях

Предварительный расчет критических условий для полимера с повторяющимся звеном основной цепи ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) был проведен по схеме, изложенной в книге [8] с использованием числовых параметров, приведенных там же. Оказалось, что сила элюента (по Снайдеру), позволяющая элюировать такой полимер в критических условиях (сорбент силикагель), равна ~0.4. К такой величине близка элюирующая сила МЭК ($\epsilon = 0.393$). Этот элюент оказался вполне приемлемым и по той причине, что ОГЭА хорошо в нем растворимы.

Как видно из рис. 1, при элюировании чистым МЭК хроматограмма имеет явно выраженный адсорбционный характер (хроматограмма а). Следовательно, для перехода к критическим условиям необходимо было добавление более “сильных” элюентов. В качестве таковых были использованы 1,4-диоксан ($\epsilon = 0.43$) и метанол ($\epsilon = 0.73$). На рисунке показаны примеры хроматограмм, полученных при разных соотношениях МЭК : диоксан, при комнатной температуре (хроматограммы б, в) и при температуре колонки 60°C (хроматограмма г). Видно, что последнюю хроматограмму можно считать классическим примером хроматографии вблизи критической точки.

На рис. 2 приведена хроматограмма того же олигомера, записанная в условиях, близким к критическим, с элюентом МЭК–метанол при детектировании одновременно рефрактометрическим (хроматограмма а) и спектрофотометрическим (хроматограмма б) детекторами.

На рис. 3 представлены РТФ-хроматограммы образцов ОГЭА разной ММ. Видно, что характер хроматограмм мало зависит от ММ образцов; это лишний раз свидетельствует о том, что мы действительно проводим анализ РТФ олигомеров в условиях, близких к критическим.

Первый интенсивный пик (пик 1) на хроматограммах соответствует макромолекулам, не со-

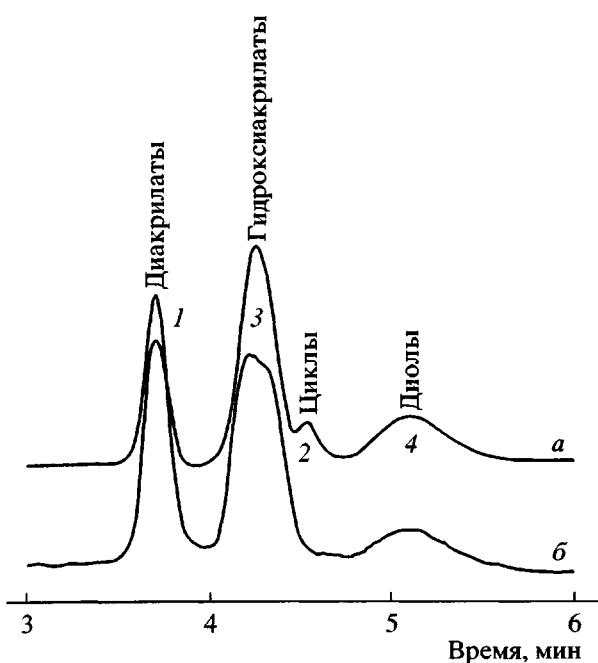


Рис. 2. Типичная РТФ-хроматограмма ОГЭА ($M_n = 1.4 \times 10^3$). Элюент МЭК : метанол = 96 : 4. Температура колонки 60°C, детектор рефрактометр (а) и спектрофотометр, 215 нм (б). Пояснения в тексте.

держащим сильно сорбирующими гидроксильные группы, другой (пик 3) – макромолекулам, содержащим одну концевую гидроксильную группу, правый сильно уширенный пик 4 соответствует бифункциональным по гидроксилу макромолекулам. Небольшой пик 2 на рис. 1 может быть идентифицирован как циклическая фракция. Аналогичный пик на рис. 2 и 3 выходит после монофункциональной фракции. Это обстоятельство противоречит, на первый взгляд, теоретическим представлениям о поведении циклических бесфункциональных макромолекул в условиях элюирования, близких к критическим. Однако многие факты свидетельствуют в пользу такой идентификации. Отнесение пиков к той или иной фракции было подтверждено несколькими способами.

Соотношения между величинами констант удерживания для моно- и бифункциональной по гидроксилу фракций как для системы МЭК–диоксан (1.5 и 2.03), так и для системы МЭК–метанол (1.3 и 1.76) близки к теоретическим для критических условий: $K_d^2 \approx (K_d^1)^2$ [8, 15] (рис. 1, хроматограмма г; рис. 2 и 3).

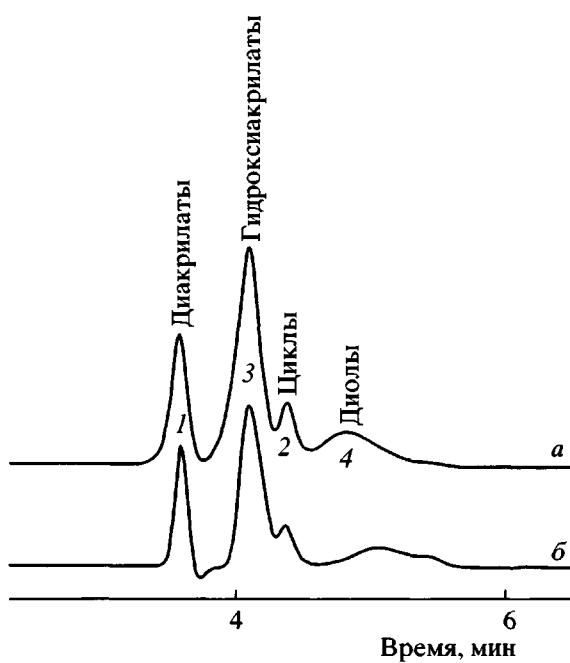


Рис. 3. РТФ-хроматограммы ОГЭА разной $M_n = 500$ (а) и 1.8×10^3 (б). Элюент МЭК : метанол = 96 : 4. Температура колонки 60°C, детектор рефрактометр. Пояснения в тексте.

После обработки олигомера ОГЭА акрилоилхлоридом, когда все гидроксильные группы были превращены в акрилатные, на хроматограмме осталось только два пика – интенсивный пик с временем выхода около 3.4 мин и небольшой пик примерно при 4.1 мин, которые относятся к бесфункциональной (по гидроксилам) и циклической фракциям соответственно (рис. 4). Пря-



Рис. 4. РТФ-хроматограмма ОГЭА-диакрилата ($M_n = 2.4 \times 10^3$). Элюент МЭК : диоксан = 85 : 15. Температура колонки 60°C, детектор рефрактометр.

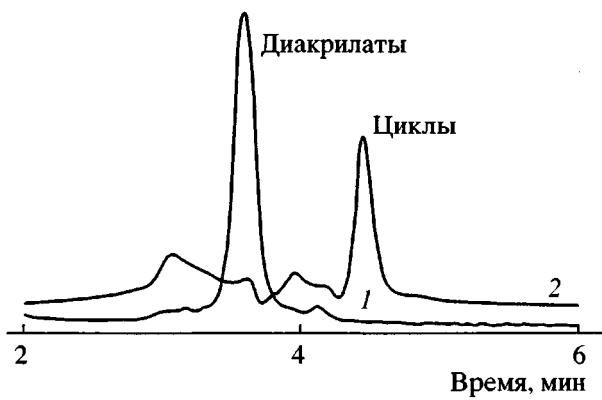


Рис. 5. Хроматограммы фракций: 1 – фракция диакрилата, 2 – циклическая фракция. Элюент МЭК : метанол = 96 : 4. Температура колонки 60°C, детектор рефрактометр.

мым подтверждением циклического строения молекул последней фракции могло бы стать непосредственное выделение ее с последующим масс-спектроскопическим анализом. Однако препаративное разделение фракций с применением рефрактометрического детектора оказалось практически невозможным из-за сильного размывания пиков на выходе из измерительной ячейки. В случае спектрофотометрического детектора такое размывание незначительно, что и было использовано для решения этой задачи.

Известно, что сложноэфирная группа поглощает в области 210–215 нм, хотя и с небольшой интенсивностью. В то же время акрилатная группа, содержащая связь C=C, имеет весьма интенсивное поглощение в указанной области. МЭК относится к элюентам, которые считаются прозрачными, начиная с 300 нм. Казалось бы, он не может быть использован для СФ-детектирования фракций ОГЭА. Однако МЭК имеет окно прозрачности в области 210–220 нм. Несмотря на то, что диоксан прозрачен вплоть до 205 нм, его смеси с МЭК оказались непрозрачны в данной области спектра. Поэтому для фракционирования был использован второй вариант элюирования ОГЭА вблизи критической точки с метанолом в качестве “сильного” компонента бинарного элюента. Следует отметить, что спектрофотометр в данном случае служит только для детектирования пиков. Для количественного анализа “спектрометрические” хроматограммы непригодны; поскольку они регистрируются на достаточно высоком фоне поглощения элюента, при этом интенсивные пики оказываются “зашкалены”.

Это видно из сравнения формы пиков 1 и 3 на хроматограммах *a* и *b* рис. 2. “Спектрофотометрические” пики сильно уширены (особенно пик 3 со сглаженной вершиной) по сравнению с соответствующими “рефрактометрическими” пиками, хотя для прозрачных элюентов первые всегда несколько уже последних.

Препаративному разделению был подвергнут полностью акрилированный ОГЭА. Это позволило избежать заметного перекрывания циклической и монофункциональной фракций. Накопление фракций производили с увеличенной петлей ввода (50 мкл вместо 20 мкл при аналитических разделениях) и при повышенной концентрации раствора (~50 мг/мл). Таким образом, за 20 операций было разделено около 50 мг олигомера. На рис. 5 показаны хроматограммы выделенных фракций, демонстрирующие довольно хорошее разделение.

На рис. 6 представлен масс-спектр предполагаемой циклической фракции, полученный методом электrosпрея (ESI-MS – Electro Spray Ionization Mass Spectroscopy), позволяющим получать спектр молекулярных ионов без фрагментации молекул. Видно, что основными компонентами являются ионы с *m/z* = 255 и 233, которые могут быть идентифицированы как $(C_5H_8O_3)_2Na^+$ и $(C_5H_8O_3)_2H^+$ соответственно. Кроме этого, имеются значительно менее интенсивные пики ионов с *m/z* = 371 и 349. Эти массы соответствуют ионам $(C_5H_8O_3)_3Na^+$ и $(C_5H_8O_3)_3H^+$. Пик, отвечающий *m/z* = 487, может принадлежать тетрамеру $(C_5H_8O_3)_4Na^+$. Ионы с величинами *m/z*, соответствующими ионизированным молекулам мономера, полностью отсутствуют. Можно констатировать, что основную массу циклических молекул в олигомерах составляют димерные циклы.

Дополнительным подтверждением циклической природы фракции, пик которой в системе МЭК–метанол выходит после пика, соответствующего монофункциональной фракции, является почти полное отсутствие поглощения в УФ-спектре этой фракции (рис. 2), что свидетельствует об отсутствии в ней акрилатных двойных связей, наиболее интенсивно поглащающих в данной области спектра. Следует отметить также тот факт, что доля циклической фракции, найденная как в системе МЭК–диоксан, так и в системе МЭК–метанол, не превышает 10% для всех исследованных

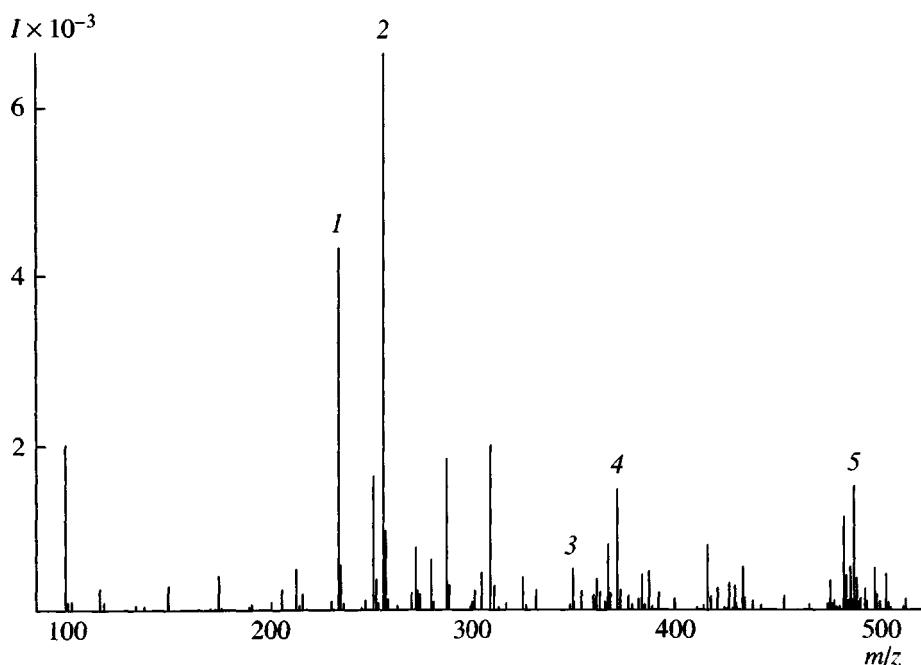


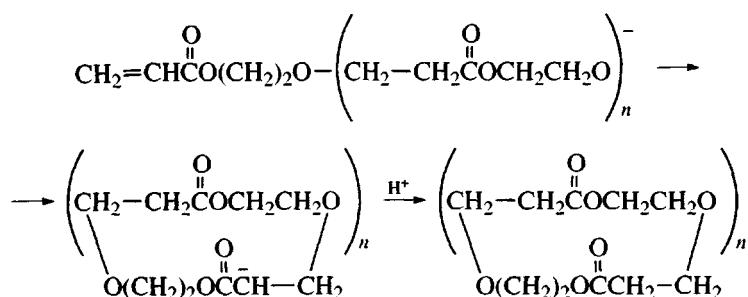
Рис. 6. Масс-спектр циклической фракции ОГЭА (ионизация электроспреем); $m/z = 233.1$ (1), 255.1 (2), 349.1 (3), 371.1 (4) и 487.2 (5). Масс-спектр получен В.И. Козловским (Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, Черноголовка).

образцов. В то же время соотношение долей диакрилатной, гидроксиакрилатной и диольной фракций близко, как правило, к статистическому ($1:2:1$) [17].

Тем не менее, хотя совокупность приведенных выше данных несомненно подтверждает правильность принятой нами идентификации хроматографических пиков, остается непонятным более сильное удерживание циклических молекул по сравнению с монофункциональными в системе

МЭК-метанол. Такое поведение макроциклов требует отдельного изучения.

Все изложенные выше экспериментальные факты дают возможность однозначно идентифицировать механизм еще одной побочной реакции – реакции макроциклизации, которая протекает в ходе анионной полимеризации. Она заключается в атаке растущего алcoxидного аниона на двойную связь своей собственной макромолекулы



Следует отметить, что внутримолекулярная атака растущего алcoxидного аниона на сложно-эфирную группу своей собственной цепи в рассматриваемом случае не приводит к формированию

нию макроциклов. При этом не изменяется ни ММР, ни РТФ, поскольку в результате подобной реакции образуются макромолекулы, идентичные исходным линейным олигомерам.

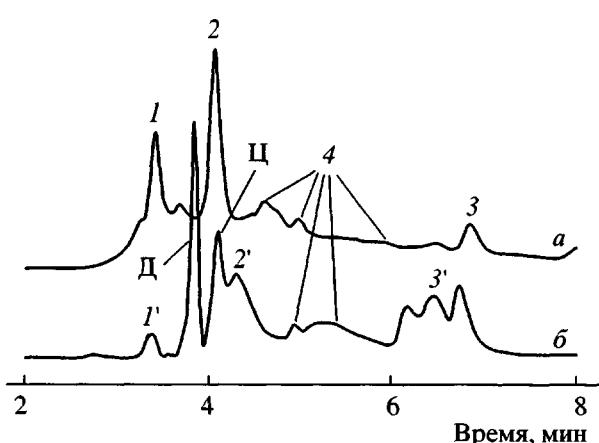


Рис. 7. РТФ-хроматограммы ОГЭМА (*а*) и ОГЭА (*б*), полученных под действием калия в ТГФ. Элюенты МЭК (*а*), МЭК : диоксан = 85 : 15 (*б*). Температура колонки 60°C. 1, 1' – ди(мет)акрилаты, 2, 2' – гидрокси(мет)акрилаты, 3, 3' – диолы, 4 – олигомеры с карбоцепными фрагментами. Ц – циклы, \bar{D} – пик диоксана.

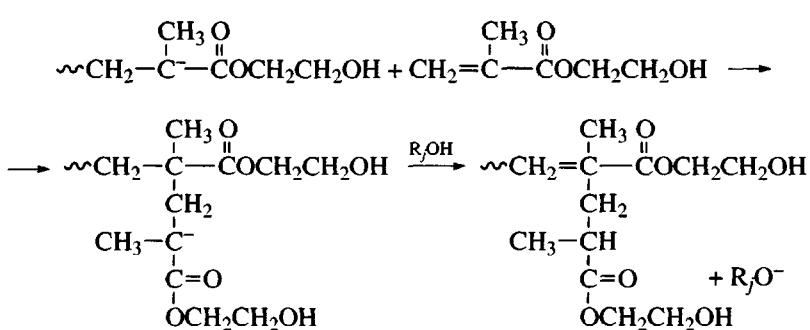
Таким образом, совокупность хроматографических, спектрофотометрических и масс-спектрскопических данных позволяет утверждать, что отнесение пиков соответствует действительному распределению ОГЭА по функциональности.

Хроматография ОГЭМА в критических условиях

Повторяющееся звено ОГЭМА является менее полярным по сравнению со звеном ОГЭ.

Поэтому следовало ожидать, что критические условия при хроматографировании ОГЭМА должны быть реализованы при использовании более "слабого" элюента, чем в случае ОГЭА. Действительно, при элюировании чистым МЭК продуктов полимеризации ГЭМА под действием металлического калия, были получены хроматограммы, весьма близкие по виду к вышеописанным хроматограммам образцов ОГЭА. Одна из таких хроматограмм показана на рис. 7 (хроматограмма *a*). Существенное отличие между хроматограммами, приведенными на рис. 1-5 и рис. 7, заключается в том, что в последнем случае между пиками моно- и бифункциональной фракций имеется серия не полностью разрешенных пиков.

Анализ хроматограмм образцов ОГЭМА, отобранных в ходе полимеризации, показал, что по мере роста конверсии мономера и повышения ММ олигомеров интегральная интенсивность хроматограмм уменьшается, а относительная доля пиков, расположенных между пиками моно- и бифункциональной фракций, увеличивается. Было сделано предположение о том, что полимеризация ГЭМА может проходить по двум параллельным путям, приводящим к образованию гетероцепного (аналогично ГЭА) и карбоцепного полимеров:



В этой реакции принимают участие не только мономеры, как показано на схеме, но и любые другие гетероцепные макромолекулы, содержащие метакрилатные концевые группы. Участие в этой реакции макромолекул, содержащих две метакрилатные группы, приводит к образованию сшитых нерастворимых структур. Хроматограм-

мы же отражают структуру только золь-фракции.

Функциональность полимерных молекул, образующихся по указанному механизму, совпадает с числом карбоцепных участков макромолекулы. Макромолекулы, содержащие небольшое число карбоцепных звеньев, способны элюироваться в

условиях, которые являются критическими для гетероцепного полимера. Высшие карбоцепные полимергомологи в этих условиях практически необратимо сорбируются на силикагеле.

Образование карбоцепных фрагментов на глубоких стадиях наблюдается и при полимеризации ГЭА, индуцируемой металлическим калием (рис. 7, хроматограмма б).

Структура карбоцепных фрагментов и механизм их формирования подробно обсуждены в работе [17].

Таким образом, разработаны условия анализа полимеров 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов в условиях, близких к критическим. Использование этого метода дало возможность установить, что при анионной полимеризации указанных мономеров целевая реакция образования макромономера сопровождается интенсивной реакцией межцепного обмена, а также реакцией макроциклизации. Возможно также формирование карбоцепных фрагментов цепи путем присоединения мономера и других молекул, содержащих ненасыщенные группы, к карбаниону, причем роль этой реакции возрастает с конверсией.

Приведенные в настоящей работе данные показывают также, что применение хроматографии в условиях, близких к критическим, является абсолютно необходимым инструментом для адекватной характеристики структуры полимеров. Без использования этого метода не могут быть получены полноценные данные о механизме процессов образования полимеров, сопровождающихся реакциями перераспределения функциональных групп между макромолекулами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
2. Penczek S., Kubisa P., Matyjaszewski K. Cationic Ring-Opening Polymerization // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 68/69. P. 1.
3. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Джавадян Э.А., Гурьева Л.Л., Перехрест А.И., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1299.
4. 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.
5. Rozenberg B.A. // Int. J. Plastics Technology. 2003. V. 6. P. 17.
6. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.
7. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
8. Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузнецов А.И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
9. Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V. // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 76. P. 129.
10. Горбунов А.А., Скворцов А.М. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 5. С. 946.
11. Berek D. // Macromol. Symp. 1996. № 10. P. 33.
12. Горшков А.В., Оверим Т., ван Аальтен Х., Евреинов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 818.
13. Евреинов В.В., Филатова Н.Н., Горшков А.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 5. С. 907.
14. Горшков А.В., Веренич С.С., Маркевич М.А., Петинов В.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1878.
15. Горшков А.В., Веренич С.С., Эстрин Я.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 945.
16. Эстрин Я.И., Касумова Л.Т. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 10. С. 1784.
17. Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3.

Chromatographic Study of Anionic Oligomerization of 2-Hydroxyethyl (Meth)Acrylates

G. A. Estrina, B. A. Komarov, Ya. I. Estrin, and B. A. Rozenberg

*Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

Abstract—Functionality-type distribution of oligomers prepared by the anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate, which proceeds through isomerization of the active center via proton transfer and produces heterochain polyesters, was studied by liquid chromatography under conditions close to critical. It was shown that along with the target hydroxy(meth)acrylate oligomers, the polymerization products are composed of macromolecules bearing di(meth)acrylate and dihydroxyl groups and macrocycles; under particular polymerization conditions, carbochain macromolecular fragments are formed. Mechanisms of side reactions leading to redistribution of functional groups over macromolecules are considered.