

УДК 541.64:547.476

СИНТЕЗ МАКРОМОНОМЕРА НА ОСНОВЕ ϵ -КАПРОЛАКТОНА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2007 г. Б. А. Комаров, Э. А. Джавадян, Г. А. Эстрина, Б. А. Розенберг

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

Поступила в редакцию 26.06.2006 г.

Принята в печать 11.09.2006 г.

Изучен механизм образования макромономера на основе ϵ -капролактона и 2-гидроксиэтилметакрилата под действием дибутилдилауринаты олова. Найдены молекулярно-массовые характеристики и распределение по типам функциональности полученного макромономера. Установлено, что с увеличением концентрации метакрилатного компонента возрастает вклад побочных реакций, связанных с его анионной полимеризацией. Показана возможность получения макромономеров с капролактонной природой основной цепи и концевыми метакрилатной и гидроксильной группами. Предложен способ очистки продуктов полимеризации от низкомолекулярных примесей – диметакрилатов и диолов.

ϵ -Капролактон (КЛ) полимеризуется под действием производных лантанидов и дибутилдихлорида олова в присутствии добавок спиртов [1–3]. По данным авторов, полимеризация протекает путем координационного внедрения молекулы КЛ по связи Sn–O, в которой атом кислорода принадлежит молекуле спирта. Раскрытие лактонного цикла происходит по ацил-кислородной связи с образованием концевых гидроксильной и сложноэфирной групп. Молекулярная масса полимера линейно возрастает с увеличением конверсии мономера, а максимальное ее значение определяется концентрацией израсходованного спирта. Роль спирта в данном случае состоит в сокатализе каждого элементарного акта присоединения молекулы КЛ к растущему центру полимеризации. Вместе с тем реакция раскрытия лактонного цикла под действием инициаторов координационной полимеризации не протекает в отсутствие добавок спирта, следов влаги или других гидроксилсодержащих примесей [3]. Для этого в качестве источника спиртовых групп нами был использован 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА). Цель насто-

ящей работы – получение макромономера на основе КЛ и ГЭМА с полиэфирной структурой основной цепи и концевыми функциональными группами. Учитывая, однако, тот факт, что ГЭМА полимеризуется под действием инициаторов анионной полимеризации [4–7], можно было ожидать, что в выбранных нами условиях синтеза макромономера под действием дибутилдилауринаты олова (ДБДЛО) будет иметь место параллельное протекание анионной полимеризации ГЭМА. Поэтому основное внимание в работе было обращено на изучение структуры образующихся продуктов. Следует отметить также, что в продаже имеется продукт, предлагаемый фирмой “Aldrich” как эквимольный продукт конденсации КЛ и ГЭМА, что, как оказалось, не соответствует действительности (см. ниже).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЛ (99%, “Aldrich”) перегоняли в вакууме (~0.4 мм рт. ст.) над гидридом кальция при 74°C, предварительно удаляли перекиси метабисульфитом натрия и обезвоживали мелкодисперсным гидридом кальция в течение 12–14 ч. Катализатор ДБДЛО (95%, “Aldrich”) использовали без очистки. Тетрагидрофуран (99.9%, “Aldrich”) сушили кипячением над металлическим калием и перегоняли. Метиловый спирт марки квалификации ч.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32674) и Отделения химии наук о материалах РАН (проект 06-12-131/060603-540).

E-mail: komarov@icp.ac.ru (Комаров Борис Александрович).

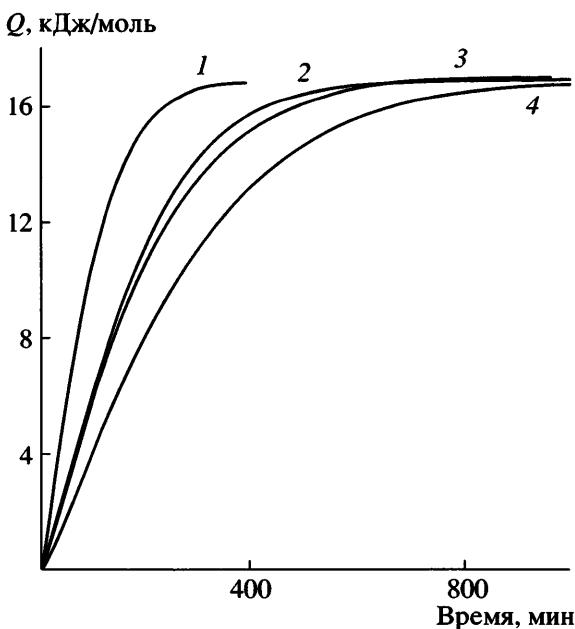


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделения в процессе полимеризации КЛ в присутствии добавок ГЭМА под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°C и соотношении [КЛ] : [ГЭМА] = 5.2 (1), 7.4 (2), 10.5 (3) и 21 (4).

абсолютизировали кипячением и перегонкой над метилатом магния. Диэтиловый эфир (стабилизованный, для наркоза, ФС 42-3643-98) промывали дистиллированной водой 3 раза, высушивали гидроокисью натрия, металлическим натрием и перегоняли в токе аргона.

ГЭМА (Федеральное государственное унитарное предприятие “Научно-исследовательский институт”, г. Дзержинск) перед употреблением подвергали дополнительной очистке путем вакуумной разгонки с сухим бензолом (40 мас. %) в присутствии 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (**ТЕМПО**). Данный ингибитор (99%, “Aldrich”) использовали в количестве 0.02–0.04 мас. %. После перегонки ГЭМА анализировали на жидкостном хроматографе фирмы “Waters” с двумя детекторами – рефрактометром и УФ-спектрофотометром на колонке Диасфер 110 C18 (250 × 4) мм. Использовали элюэнт, пропускающий в диапазоне длины волн 195–400 нм, смесь метанола с водой в соотношении 40 : 60 для анализа основного продукта и 70 : 30 для анализа наличия диметакрилатов. Было установлено, что после дополнительной очистки, описанной выше, ГЭМА содержит 99.5% основного продукта, 0.2% этиленгликоля, 0.12% монометакрилового эфира и

этиленгликоля и 0.18% неидентифицированной примеси при полном отсутствии диметакрилата этиленгликоля.

Полимеризацию КЛ с добавками ГЭМА проводили в запаянных стеклянных ампулах при 60–90°C в течение 6–12 ч (в зависимости от соотношения [КЛ] : [ГЭМА]) в блоке или в растворе ТГФ (~50 мас. %). Смешение исходных компонентов (КЛ, ГЭМА, ТЕМПО ~ 0.04 мас. %, ДБДЛО ~ 0.06 моль/л) осуществляли в конической колбе в токе аргона при ~20°C при интенсивном перемешивании в течение 5–7 мин. Затем реакционную смесь переносили в стеклянные ампулы, запаивали и помещали в калориметр и в термошкаф. Реакцию вели до полного прекращения выделения тепла с контролем по кинетической кривой (рис. 1). После охлаждения ампулы вскрывали и содержимое при блочной полимеризации растворяли в равном объеме ТГФ. Нейтрализацию активных центров реакционной массы и осаждение полимера из раствора проводили путем медленного (по каплям) прибавления реакционного раствора в ТГФ из делительной воронки в четырехпятикратный объем водного раствора соляной кислоты (0.4 моль/л) с последующей выдержкой при интенсивном перемешивании в течение ~30 мин. Высажденный полимер фильтровали, промывали и сушили в вакууме. При этом удаляли фракции олигодиолов ГЭМА (ДО). Выход продукта реакции в расчете от загрузки КЛ и ГЭМА равен ~90%.

С целью удаления оставшихся низкомолекулярных побочных продуктов проводили дополнительную очистку промывкой 20-кратным избыtkом дистиллированной воды, двукратным избыtkом сухого метилового спирта и трехкратным избыtkом сухого диэтилового эфира. Далее продукт сушили при $T \leq 80^\circ\text{C}$ в вакууме (0.004 мм рт. ст.). После дополнительной очистки выход макромономера не превышал 73%.

ММР и ММ продуктов реакции анализировали на хроматографе фирмы “Waters” методом ЭЖХ на колонке Separon C18 (250 × 4) мм с использованием в качестве элюэнта оптически чистых ТГФ и 1,4-диоксана (“Aldrich”, HPLC-grade). Скорость элюирования 0.3 мл/мин при температуре колонки 35°C. Для расчетов ММ применяли универсальную калибровку с использованием ван-дерваальсовых объемов аддуктов КЛ и ГЭМА [8].

Характеристика продуктов полимеризации КЛ под действием ДБДЛО (0.06 моль/л) при 90°C в присутствии добавок ГЭМА

[КЛ] : [ГЭМА]	$M_{\text{расчет}}$	M_n (ЭЖХ)	Доля ГЭМА в продукте	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$-\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$
5.2	720	1140	0.6	42	53
10.5	1300	1700	0.7	48	99
21.0	2500	3200	0.8	55	107

Молекулярные характеристики рассчитывали с помощью программы Миллениум-2.

РТФ концевых групп продукта реакции изучали методом хроматографии в критических условиях [9]. С этой целью использовали колонку Silasorb (250 × 4) мм, а в качестве элюента – смесь растворителей МЭК–гептан в соотношении 60 : 40 и элюировании со скоростью 0.7 мл/мин при 60°C. В этих условиях на рефрактометре (РТФ-хроматограммы) фиксировали отдельными пиками макромономер с концевыми группами (двойная связь и гидроксильная группа) и побочные продукты олигомеризации ГЭМА–диметакрилат (DMA) и DO. С помощью УФ-детектора идентифицировали двойные связи при длине волны 210 нм.

Для кинетических исследований полимеризации применяли изотермический калориметр марки ДАК-1-1А, снабженный программным обеспечением.

Фазовые переходы макромономера исследовали с помощью дифференциального сканирующего калориметра марки “Mettler Toledo ДСК 821e”.

Концентрацию концевых гидроксильных групп в макромономере определяли изоцианатным методом, описанным в работе [10], а содержание метакрилатных групп – бромид-броматным методом [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные кинетические кривые полимеризации КЛ с добавками ГЭМА под действием ДБДЛО представлены на рис. 1 и 2. Реакция протекает без индукционного периода и замедляется по мере исчерпания мономера. Как видно, с увеличением отношения [КЛ] : [ГЭМА] и уменьшением температуры скорость полимеризации падает, соответственно время достижения предельной конверсии растет. Мольное тепловыделение равно $17.4 \pm 0.6 \text{ кДж/моль}$ (рис. 1) и практически соответ-

ствует теоретическому значению 18.6 кДж/моль [12].

Среднечисленная молекулярная масса макромономеров зависит от концентрации спирта – ГЭМА (рис. 3, таблица). При условии расходования молекул ГЭМА только в реакции инициирования роста цепи величина $M_{\text{расчет}}$ может быть получена по формуле

$$M_{\text{расчет}} = 114([КЛ] : [ГЭМА]) + 130$$

После очистки макромономеров от низкомолекулярных фракций экспериментально определяемая величина M_n при всех исследованных отношениях, как видно из таблицы, меньше рассчитанной. Это означает, что в зарождении цепей ГЭМА участвует частично. Оставшаяся его часть может превращаться по механизму анионной полимеризации, в результате которой образуются только низкомолекулярные олигомеры – DMA и DO [6, 7].

Наличие низкомолекулярных фракций в продуктах реакции наглядно демонстрируется ДСК-исследованием. С увеличением количества ГЭМА уменьшаются температура и теплота плавления (таблица) и растет доля низкомолекулярных веществ (рис. 4).

Исследование РТФ образующихся макромолекул позволило обнаружить и количественно оценить концентрацию DMA в продуктах полимеризации (рис. 5). Оказалось, что после нейтрализации, промывки водой и сушки в вакууме продукт содержит 85% макромономера (монометакрилата), 6% DMA и 9% неидентифицированного продукта. DO, по-видимому, полностью удаляются водой и на РТФ-хроматограмме не проявляются.

После дополнительной обработки из продукта реакции удаляется фракция DMA и макромономер имеет экспериментальное значение $M_n = 3.6 \times 10^3$ и более узкое ММР, равное 1.5 по сравнению с неочищенным (4.9) (рис. 6). Существенно, что со-

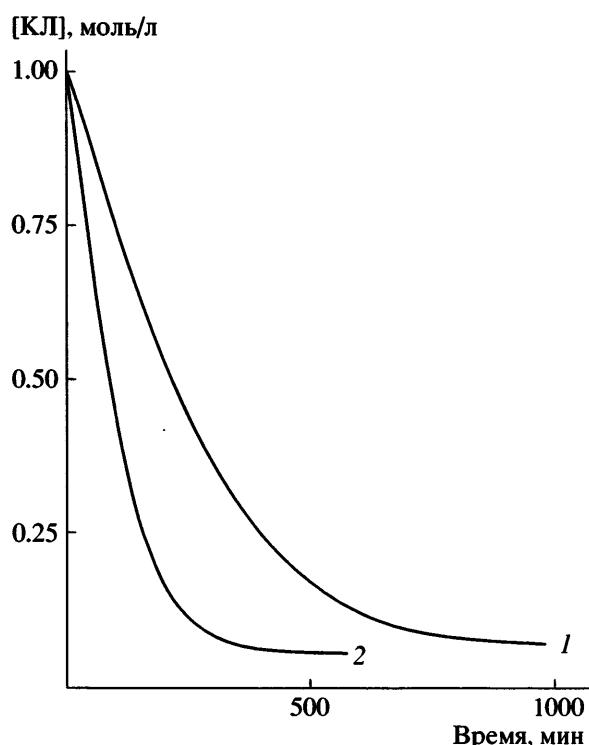


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации КЛ в присутствии добавки ГЭМА (КЛ : ГЭМА = 21) под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 60 (1) и 90°C (2).

держение связей C=C (4.29×10^{-4}) и гидроксильных групп (4.2×10^{-4}) в макромономере после дополнительной его очистки становится практически одинаковым. Рассчитанная величина $M_{\text{выч}}$ в предположении наличия в цепи одной связи C=C и одной группы OH равна 2400. Эти данные подтверждаются результатом дополнительного эксперимента по раскрытию связей C=C по радикальному механизму. Очищенный макромономер (0.382 г) полимеризовали под действием перекиси бензоила (2 мас.%) при 80°C в среде толуола. В процессе реакции выделилось 8.0 Дж тепла. Известно, что мольная теплота раскрытия связей C=C для метакрилатов равна 54.3 ± 2.0 кДж/моль [13]. Вычисленное значение $M_{\text{выч}}$ по количеству выделенного тепла при условии наличия одной связи C=C в цепи макромономера равно 2500 ± 100 , что практически соответствует величине MM, найденной по содержанию концевых групп. Повышенное экспериментальное значение M_n по сравнению с $M_{\text{выч}}$, по-видимому, связано с наличием в продуктах полимеризации безфункциональных высокомолекулярных макромолекул (предположительно циклов).

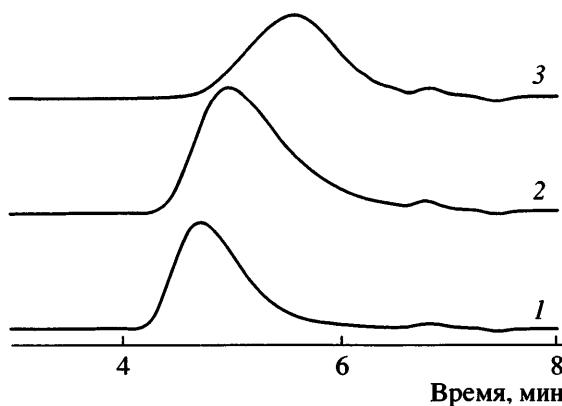


Рис. 3. ЭЖХ-хроматограммы макромономеров, полученных под действием 0.06 моль/л ДБДЛО, при 90°C и отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 21 (1), 10.5 (2), 5.2 (3).

Наблюдается прямолинейная зависимость скорости реакции от концентрации ГЭМА в логарифмических координатах (рис. 7), тангенс угла наклона которой равен единице, что подтверждает первый порядок реакции по спирту. Порядок реакции по ходу процесса также близок к единице (рис. 8). Незначительное отклонение от прямолинейной зависимости в исследуемом температурном диапазоне обусловлено наличием побочной реакции превращения ГЭМА, приводящей к уменьшению в реакционной среде содержания спирта [6, 7] по ходу процесса.

Специальная проверка показала, что в отсутствие ГЭМА полимеризация КЛ под действием

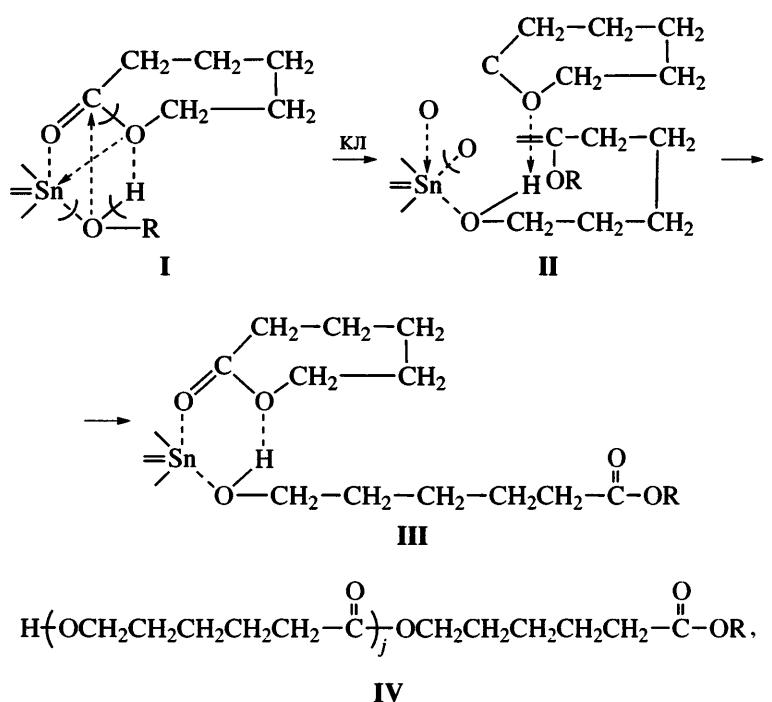


Рис. 4. ДСК-кривые макромономеров, полученных под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°C и отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 5.2 (1), 10.5 (2), 15 (3), 21 (4).

ДБДЛО практически не протекает. В сравнимых условиях ГЭМА способен к превращению под действием ДБДЛО, причем кинетическая кривая имеет S-образный характер (рис. 9). Оценка показала, что эффективная константа скорости превращения ГЭМА в начальное время в ~10 раз меньше эффективной константы скорости полимеризации КЛ в присутствии ГЭМА под действием ДБДЛО. Это означает, что в начальный момент времени полимеризации КЛ можно пренебречь вкладом побочных реакций превращения ГЭМА в исследуемой тройной системе.

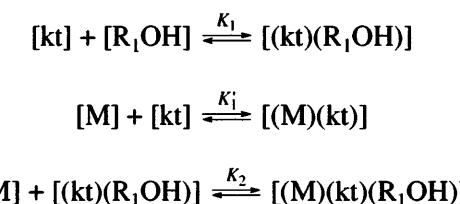
Полученные данные позволяют сделать определенное заключение о механизме процесса. Координационное число олова равно шести, поэтому в смеси КЛ, ДБДЛО и ГЭМА могут образовываться комплексы трех типов, из которых активным в инициировании полимеризации КЛ может быть только тот, который состоит из трех

различных молекул. При этом образуется шестичленный цикл переходного состояния (цикл I), в котором одновременно с разрывом ацил-кислородной связи в молекуле КЛ, отщеплением протона от гидроксильной группы молекулы ГЭМА и разрывом связи между атомом олова и спиртовым кислородом быстро происходит перегруппировка с переносом аллоксигруппы к углероду сложноэфирной связи в молекуле КЛ и эфирного кислорода КЛ к атому олова по схеме перекрестной изомеризации. В результате образуется новый девятичленный цикл (цикл II), быстро перестраивающийся в присутствии новой молекулы КЛ в шестичленный цикл, аналогичный исходному (цикл III). По существу этот и последующие акты представляют собой стадию роста капролактонной цепи, концевыми группами которой являются сложноэфирная и гидроксильная группы (цикл IV).



где $-R = -CH_2CH_2O-C(=O)-C=CH_2$, \xrightarrow{Sn} = ДБДЛО.

Схематически стадии процесса полимеризации КЛ под действием ДБДЛО в присутствии добавок ГЭМА можно представить так:



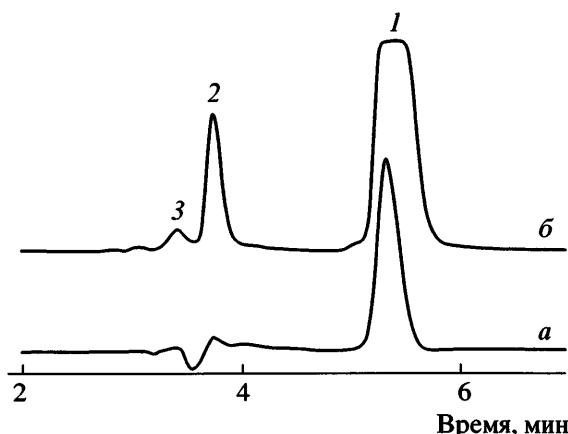


Рис. 5. РТФ-хроматограммы продукта реакции, промытого от ДО и содержащего олигокапролактонгидроксиметакрилат (1), DMA (2) и неидентифицированную примесь (3). а – рефрактометрическое, б – УФ-детектирование ($\lambda = 210$ нм).

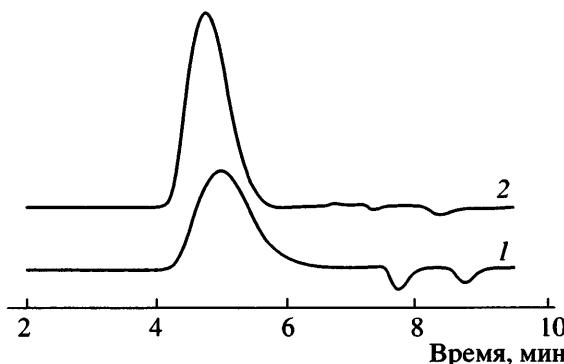


Рис. 6. ЭЖХ-хроматограммы макромономера, полученного полимеризацией КЛ при отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 19.6 под действием 0.133 моль/л ДБДЛО при 90°C после нейтрализации и промывки водой (1), после дополнительной обработки метанолом, диэтиловым эфирем и сушки в вакууме (≤ 0.004 мм рт. ст.) при $T \leq 80^\circ\text{C}$ (2).

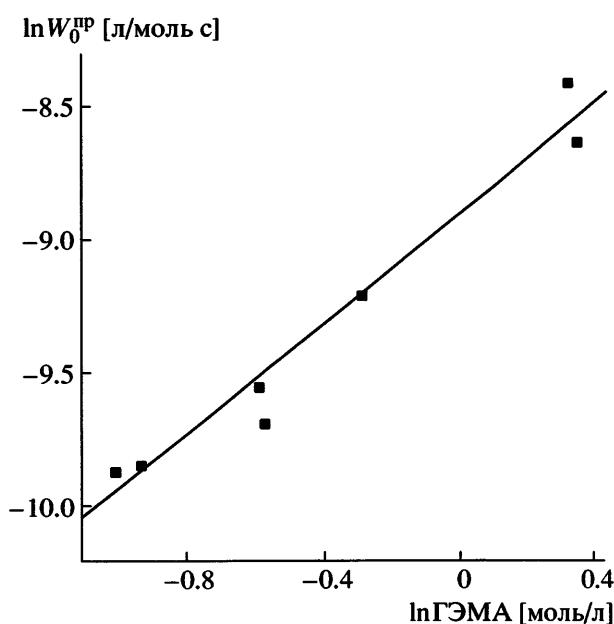


Рис. 7. Зависимость приведенной скорости полимеризации КЛ от концентрации ГЭМА под действием 0.06 моль/л ДБДЛО при 90°C в логарифмических координатах.

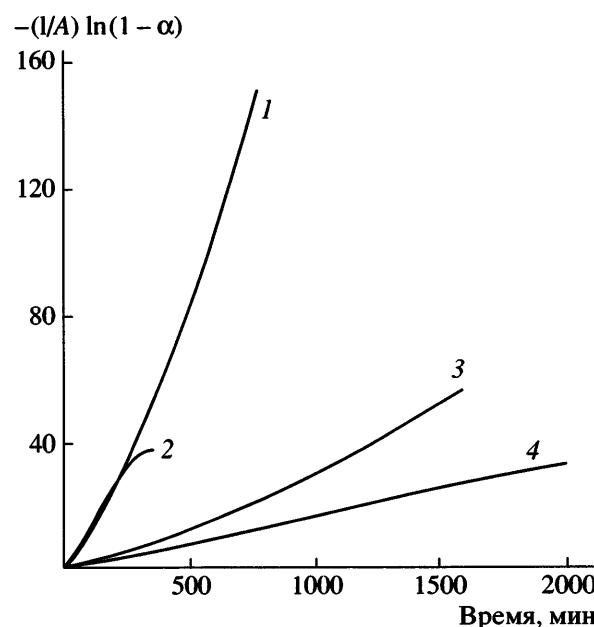
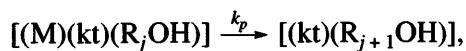
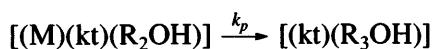
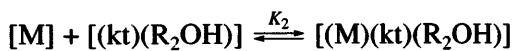
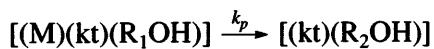
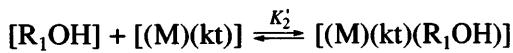


Рис. 8. Кинетические кривые полимеризации КЛ под действием ДБДЛО в присутствии добавки ГЭМА при 90 (1, 2), 70 (3) и 60°C (4) в координатах уравнения $-(1/A)\ln(1 - \alpha) = k_{\text{эфф}}t$, где $A = [\text{ДБДЛО}]_0[\text{ГЭМА}]_0$. Отношение КЛ : ГЭМА = 21 (1, 4), 5.2 (2) и 10.5 (3).

где kt = ДБДЛО, M = КЛ, $\text{R}_1\text{OH} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_{2,3,(j+1)}\text{OH} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\{-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{O}-\}_{2,3,(j+1)}$.

Дифференциальное уравнение расхода мономера при условии $K_1 > 10k_p$; $K_2 > 10k_p$; $K_1 \approx K'_1$ и $K_2 \approx K'_2$ выглядит следующим образом:

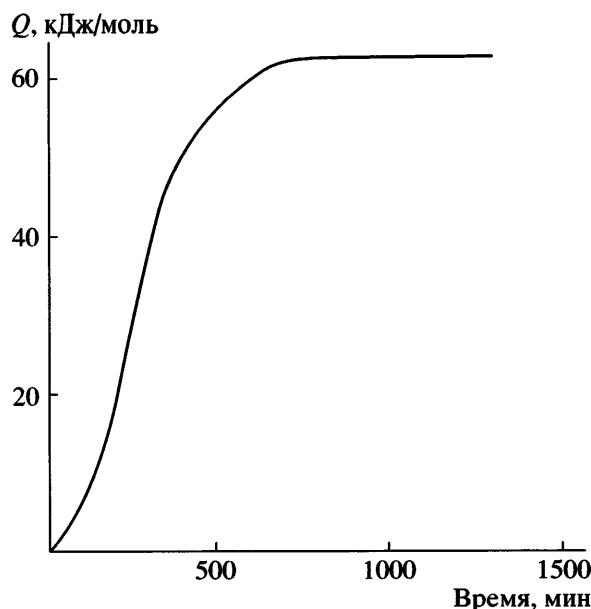


Рис. 9. Кинетическая кривая превращения ГЭМА (7.9 моль/л) под действием ДБДЛО (0.069 моль/л) при 90°C. Мольная теплота превращения ГЭМА равна 60.7 кДж/моль, индукционный период составляет 137 мин.

$$d\alpha/dt = k_{\text{эфф}}(1 - \alpha)[kt][R_j\text{OH}]$$

Здесь $k_{\text{эфф}} = k_p K_1 K_2$, степень превращения мономера $\alpha = ([M]_0 - [M]) : [M]_0$.

Кинетические исследования позволили определить эффективную константу скорости реакции полимеризации КЛ и представить ее в виде аррениусовской зависимости

$$k_{\text{эфф}} = 7 \times 10^2 \exp(-11.4/RT)$$

В заключение отметим, что производимый товарный аддукт КЛ с ГЭМА при эквимольном соотношении реагентов ("Aldrich", Caprolactone 2-(methacryloyloxy)ethyl ester) состоит в основном из смеси эквимольного аддукта, олигомеров и продукта, не содержащего связь C=C (рис. 10). Можно предположить, что последний представляет собой 14-членный цикл (рис. 10, пик 1) димерного ГЭМА [7]. В данном случае избыточное количество КЛ расходуется на образование олигомеров. Вместе с тем формируется 14-членный цикл и эквимольного аддукта КЛ и ГЭМА. При этом может образоваться столько DMA и(или) циклического димера ГЭМА, сколько расходовалось КЛ (рис. 10, пики 3 и 4). Результаты анализа товарного продукта и данные представленной ра-

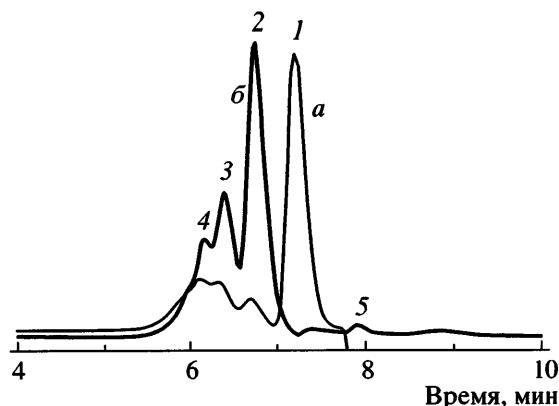


Рис. 10. ЭЖХ-хроматограммы товарного эквимольного аддукта КЛ и ГЭМА ("Aldrich"). 1 – циклический продукт, не содержащий связь C=C; 2 – эквимольный аддукт КЛ и ГЭМА, 3 и 4 – олигомеры со связями C=C и двумя (3) и тремя молекулами КЛ (4); 5 – КЛ. а – рефрактометрическое, б – УФ-детектирование.

боты в целом показали, что олигомеры КЛ, синтезированные в присутствии добавок ГЭМА при различном их соотношении (включая соотношение КЛ : ГЭМА = 1 : 1), в чистом виде могут быть получены при условии удаления низкомолекулярных веществ и контроля состава продуктов реакции.

Авторы выражают благодарность Н.Ф. Суркову, Г.С. Заспинок, Р.Д. Маловой, В.В. Комратовой и Я.И. Эстрину за помощь в эксперименте и полезную дискуссию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- George J., Mikio M. // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 13. № 1–2. P. 91.
- Cretu A., Gattin R., Brachais L., Barbier-Baudry D. // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 83. № 3. P. 399.
- Deshayes G., Mercier F.A., Degee P., Verbruggen J., Biesemans M., Willem R., Dubois P. // Chem. Eur. J. 2003. V. 9. P. 4275.
- Rosenberg B.A. // Designed Monomers and Polymers. 2004. V. 7. P. 135.
- Розенберг Б.А., Бойко Л.М., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Кущ П.П., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1429.
- Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьев Л.Л., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 405.

7. Розенберг Б.А., Комаров Б.А., Зуев М.Б., Ткачук А.И., Гурьева Л.Л., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 206.
8. Кузаев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1146.
9. Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 207.
10. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
11. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972.
12. Эстрина Г.А., Карапеев А.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 10. С. 2132.
13. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 185.

Synthesis of a Macromonomer Based on ϵ -Caprolactone and 2-Hydroxyethyl Methacrylate

B. A. Komarov, E. A. Dzhavadyan, G. A. Estrina, and B. A. Rozenberg

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

e-mail: komarov@icp.ac.ru

Abstract—A mechanism treating formation of the macromonomer based on ϵ -caprolactone and 2-hydroxyethyl methacrylate under the effect of dibutyltin dilaurate has been investigated. The molecular-mass characteristics and the functional-type distribution of the macromonomer have been determined. It has been established that, as the concentration of the methacrylic component is increased, the contribution of side reactions related to its anionic polymerization rises. It has been shown that macromonomers with caprolactone backbones and terminal methacrylic and hydroxyl groups may be obtained. A method has been proposed for the purification of polymerization products from low-molecular-mass impurities, such as dimethacrylates and diols.