ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1389–1425

УДК 541.64

МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМ АТОМОМ ВОДОРОДА[1]

© 2007 г. Б. А. Розенберг

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

Приведены результаты экспериментального и теоретического исследования процессов анионной полимеризации эфиров и амидов акриловой и метакриловой кислот, содержащих в молекуле мономера группы с подвижным атомом водорода. На базе развитых представлений о кинетике и механизме изученных процессов и структуре продуктов полимеризации определены пути практического использования полученных полимеров с разнообразной молекулярной архитектурой. Синтезировано и охарактеризовано новое семейство водорастворимых акриламидных мономеров и продуктов их радикальной полимеризации.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение

2. Кинетика и механизм анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов

2.1. Инициирование полимеризации

2.1.1. Алкоголяты щелочных металлов

2.1.2. Щелочные металлы

2.2. Рост цепи

2.3. Межцепной обмен

2.3.1. Моделирование обменных реакций

2.4. Математическое моделирование роста цепи

2.5. Конкуренция реакций роста цепи и межцепного обмена

2.6. О роли гидроксильной группы в механизме полимеризации

3. Кинетика и механизм анионной полимеризации акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

3.1. Синтез новых акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

3.2. Строение и некоторые свойства продуктов полимеризации

[1]Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (коды проектов 04-12-131, 06-4 и 06-8), Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-97007а, 04-03–32674а и 05-08-50087а) и Международного научно-технического фонда (проект 1918).

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

3.3. Молекулярно-массовые характеристики

3.4. Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров

4. Пути использования продуктов анионной полимеризации гидроксиалкилакрилатов

4.1. Макромономеры контролируемой структуры на основе гидроксиалкил(мет)акрилатов

4.2. Синтез ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов

4.3. Аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов с аминами

4.4. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами как модификаторы полимерных матриц для высокопрочных композитов

4.4.1. Модификация эпоксидных полимерных матриц

4.4.2. Модификация высоконаполненных полимерных материалов типа "Кориан"

4.5. Новое поколение полимерных электролитов для литиевых аккумуляторов

4.6. Другие возможные пути применения продуктов анионной и радикальной полимеризации акриловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода

4.6.1. Краунподобные макроциклы

4.6.2. Амфифильные сетчатые сополимеры

4.6.3. Новые адсорбенты и катализаторы

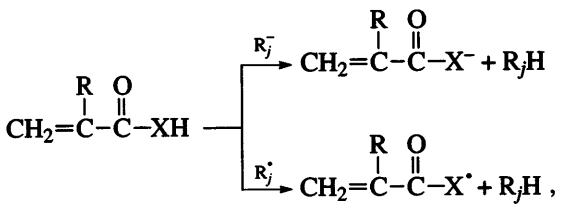
5. Заключение

6. Список литературы

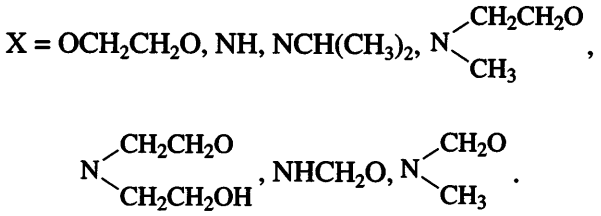
1. ВВЕДЕНИЕ

Начиная с пионерских работ фирмы "DuPont" [1, 2], в которых было обнаружено, что при анионной полимеризации акриламида вместо ожидаемого полиакриламида образуется поли-β-аланин, стало понятно, что мономеры акрилового ряда, содержащие группы с подвижными атомами водорода, являются весьма привлекательными объектами для исследования как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку открывается новый путь получения гетероцепных полимеров при полимеризации виниловых мономеров. Однако обзор современного состояния проблемы [3] показывает, что, несмотря на очевидную привлекательность предложенного подхода с точки зрения синтетической полимерной химии, фактически он развивался весьма слабо. Это связано с большими трудностями, с которыми столкнулись синтетики при изучении сложной смеси различных продуктов полимеризации в подобных системах, и прежде всего с недостаточным пониманием кинетики и механизма протекающих при полимеризации реакций.

Уже в ранних исследованиях стало ясно, что наличие групп с подвижным атомом водорода в молекулах мономера делает их способными к реакциям передачи цепи в процессах анионной полимеризации [1, 2]. Нами было обнаружено, что передача цепи на мономер имеет место и при радикальной полимеризации гидроксиалкилакрилатов [4–6]:



где R = H, CH_3; R_j^- и R_j – активные растущие центры при анионной и радикальной полимеризации соответственно;



Здесь перечислены две группы мономеров акрилатного и акриламидного ряда, которые были объектами наших исследований. Синтезы акриламидных мономеров, кроме акриламида и N-изопропилакриламида, были описаны лишь в единичных публикациях [7–12], которые к тому же носили противоречивый характер. Это потребовало ревизии условий синтеза этих мономеров, разработки методов их очистки и анализа. Перечисленные высоко гидрофильные мономеры представляют большой интерес для создания на их основе новых "умных" гидрогелей, линейных и сетчатых амфифильных блок-сополимеров, способных реагировать путем изменения конформации цепей на внешние воздействия (температуру, pH и ионную силу раствора), и поэтому интересных для применения в различных технических и биомедицинских устройствах.

Протекание реакций передачи цепи в ходе полимеризации придает указанным мономерам способность к множественной реакционной способности и образованию макромолекул с различной архитектурой.

Основные усилия были направлены на решение фундаментальной проблемы физикохимии полимеров, связанной с пониманием механизма процессов формирования структуры получаемых полимеров. С этой целью были подробно изучены кинетика и механизм полимеризации акрилатных и акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода. Полученные знания дали возможность определить ряд путей практического использования полученных продуктов полимеризации.

Ниже изложены основные результаты работы, с деталями которых читатель может ознакомиться в оригинальных публикациях.

2. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОКСИАЛКИЛ (МЕТ)АКРИЛАТОВ (ГАА)

2.1. Инициирование полимеризации

2.1.1. Алкоголяты щелочных металлов. Алкоголяты щелочных металлов являются эффективными инициаторами полимеризации гидроксилсодержащих (мет)акрилатов, однако только некоторые из них пригодны для практического использования [3, 13–17]. Это обусловлено тем, что инициирование полимеризации протекает как путем обменного взаимодействия алкоголята с гидроксильными группами мономера, так и путем прямого присоединения алкоксидного иона к двойной связи мономера. В последнем случае часть молекул, содержащая в качестве концевой алкоксидную группу от инициатора, с точки зрения функциональности концевых групп являются дефектными, поскольку реакционноспособная двойная связь макромономера, образующаяся при инициировании по первой реакции, теряется. Поэтому практически приемлемыми являются только алкоголяты, не способные из-за пространственных затруднений взаимодействовать с двойной связью гидроксиалкилакрилатных мономеров [17–20]. К аналогичному заключению пришли и авторы работ [2, 21] при полимеризации акриламидных мономеров. Такой вывод полностью согласуется и 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 [13, 22].

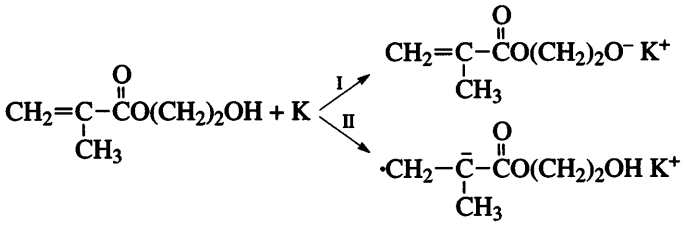
2.1.2. Щелочные металлы. Полимеризация 2-гидроксиэтилакрилата (**ГЭА**) и 2-гидроксиэтилметакрилата (**ГЭМА**) под действием щелочных металлов легко протекает в массе или в растворе кипящего ТГФ [13]. Полимеризация ГЭМА при 100°C под действием калия после растворения последнего протекает гомогенно. К моменту полного растворения калия в реакционной системе расходуется 13% двойных связей. Кинетика полимеризации ГЭМА с учетом тепла, выделенного при растворении калия, представлена на рис. 1. Кинетическая кривая расходования двойных связей в ходе полимеризации практически совпадает с

кривой накопления гель-фракции в полимеризующейся системе. Полимеризация протекает с максимальной скоростью в начале процесса; эффективная константа скорости $k = 2.3 \times 10^5 \exp(-35.4/RT$ л/моль с) [13, 15–18, 23, 24].

В результате полимеризации ГЭМА образуется не растворимый в хлористом метилене, ТГФ и в кипящем ДМФА сшитый, каучукообразный полимер с температурой стеклования 13°C. Доля сшитого полимера существенно уменьшается при понижении температуры полимеризации и при использовании растворителя. В последнем случае сшитый полимер может отсутствовать вовсе.

Щелочной гидролиз сшитого каучукообразного полимера приводит к его полному растворению в воде; это свидетельствует о том, что сшивка осуществляется за счет цепей, содержащих в своем составе сложноэфирные связи.

Инициирование полимеризации протекает по двум реакциям [13, 17, 18]. В дополнение к реакции инициирования по гидроксильной группе (I) имеет место образование анион-радикала за счет прямого взаимодействия щелочного металла с двойной связью молекулы мономера (II).



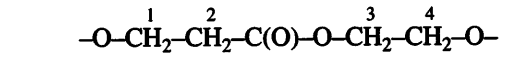
Мы не детализируем здесь дальнейший механизм превращений анион-радикала, который сам был предметом многочисленных исследований [25]. Можно лишь определенно утверждать, что кроме роста цепи на дианионе (продукте рекомбинации первоначальных анион радикалов) обязательно образуется димерный анион-радикал (продукт присоединения мономера к первоначальному анион-радикалу) с локализованными на концах растущими анионом и радикалом.

Как будет показано ниже, при рассмотрении механизма роста цепи, радикальная составляющая в процессе полимеризации играет роль лишь на начальных стадиях реакции во время растворения металла, и, по существу, процесс полимеризации развивается в основном на активных центрах анионного типа.

Таким образом, исходный активный центр при анионной полимеризации (мет)акрилатов, содержащих гидроксильную группу, представляет собой алкоголят соответствующего металла, образующийся при взаимодействии мономера с известными инициаторами анионной полимеризации (щелочными металлами, их гидридами, алкилами или алкоксидами). В зависимости от свойств среды в качестве активных центров выступают ионные (свободные анионы или ионные пары) или молекулярные формы алкоголята. В дальнейшем для простоты записи мы будем представлять активные центры в виде свободных анионов.

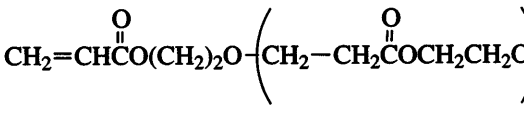
2.2. *Рост цепи*

Анализ положения сигналов и соотношения интегральных интенсивностей в спектрах ЯМР ^{1}H олигомера ГЭА свидетельствует о наличии в продукте олигомеризации ГЭА четырех неэквивалентных метиленовых групп, что соответствует фрагменту цепи [13, 15–18]



При этом полностью отсутствуют сигналы групп $-CH_2-CH-$ (δ = 1–2 м.д.), которые должны были бы появиться, если бы полимеризация протекала с образованием карбоцепного полимера. Каждая молекула продукта олигомеризации ГЭА содержит также виниловые $CH_2=CH-$ (δ = 5.5–6.1 м.д.) и гидроксильные (δ = 4.60 м.д.) группы.

Результаты анализа данных ЯМР соответствуют следующей химической структуре олигомера ГЭА:

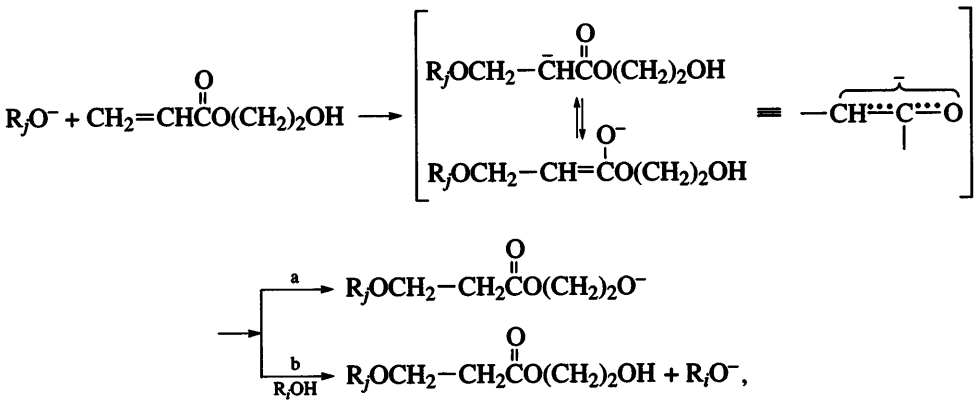


Аналогичное химическое строение имеет и олигомер ГЭМА [15–18].

Итак, образующиеся олигомеры представляют собой макромономеры, содержащие те же концевые группы, что и исходные мономеры. ИК-спектроскопическое исследование (рис. 2) и результаты химического анализа [13] полностью подтверждают указанный вывод.

Однако, как показали результаты жидкостной хроматографии в критических условиях, сделанный вывод справедлив лишь частично, поскольку в условиях анионной полимеризации интенсивно протекает реакция межцепного обмена (см. ниже).

Анализ полученных результатов и по структуре образующихся продуктов анионной полимеризации ГАА дает основание для вывода о том, что каждый акт роста цепи акрилатов, содержащих в составе молекулы подвижный атом водорода, сопровождается актом передачи протона с указанной группы на растущий анион. Именно поэтому такие реакции называют реакциями полимеризации с передачей протона [26–34]. Механизм роста цепи можно представить в виде двустадийной схемы:



где $R_jO^- = CH_2{=}CHCO(CH_2)_2O{-}(CH_2CH_2COCH_2CH_2O)^-_{j-1}$, $j = 1, 2, 3....$

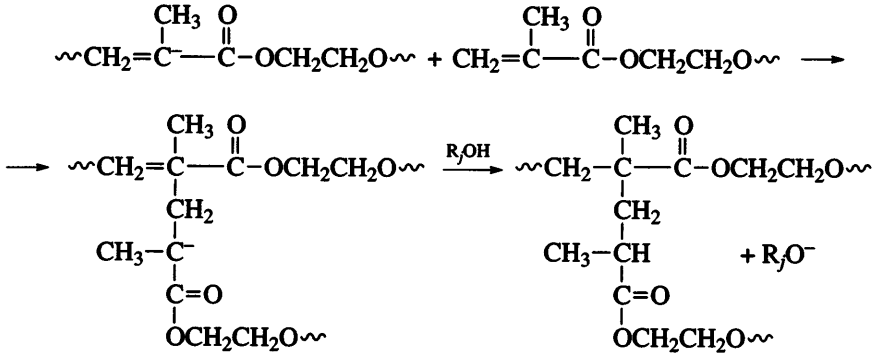
При присоединении растущего активного центра, представляющего собой в случае гидроксилсодержащих α,β-ненасыщенных эфиров алкоксильный анион, к двойной связи мономера образуется карбанион, который из-за сопряжения с карбонильной группой в основном существует в виде значительно более устойчивого енолятного аниона. Отметим, что именно наличие сопряжения в производных α,β-ненасыщенных кислот приводит к аномальному (вопреки правилу Марковникова) нуклеофильному присоединению к двойной связи. Последующий перенос протона может осуществляться внутримолекулярно при благоприятной геометрии мономера (путь а) и(или) межмолекулярно (путь б). Меж- или внутримолекулярный перенос протона на промежуточный енолятный анион (на схеме в квадратных скобках) ведет к регенерации растущего активного центра и карбонильной группы за счет переgруппировки неустойчивой гидроксильной группы у двойной углерод-углеродной связи.

В каждом акте роста цепи расходуется двойная связь и гидроксильная группа и в конечном счете формируется продукт изомеризации поли-2-гидроксиэтилакрилата. Фактически при анионной полимеризации ГЭА появляется тот же продукт, что и при поликонденсации β-оксипропионовой кислоты и этиленгликоля или при чередующейся сополимеризации β-пропиолактона и окиси этилена.

Такой сравнительно простой механизм роста цепи при анионной полимеризации ГАА, приводящий к образованию линейных полиэфиров, реализуется при умеренных температурах с катионом лития в качестве противоиона. Использование противоионов большего размера приводит к

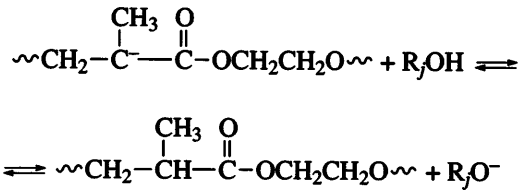
макромолекулам со сверхразветвленной структурой [24].

При полимеризации ГЭМА под действием калия первоначально образовавшийся при присоединении растущего алкоксидного аниона к двойной связи карбанион может не только присоединять протон, но и взаимодействовать с двойной связью другой молекулы. При этом возникает карбоцепной фрагмент и регенерируется карбанион, который в конце концов отрывает протон от любой гидроксильной группы. Результаты ЯМР однозначно подтверждают такой механизм образования карбоцепных фрагментов, которые приводят к формированию полимера со сверхразветвленной структурой:



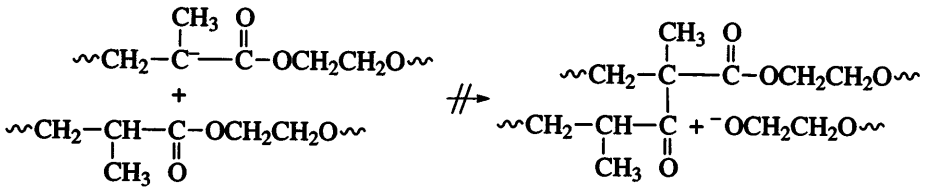
Анализ спектров ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C олигомера свидетельствует о том, что при полимеризации появляются структуры двух типов, одна из которых соответствует гетероцепному, а другая – карбоцепному полимеру. Вклад каждой из структур был оценен прямым измерением доли четвертичного ($\delta = 46.8$ м.д.) и третичного ($\delta = 35.8$ м.д.) атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C. Соотношение указанных структур оказалось практически одинаковым [24].

Образование карбоцепных фрагментов подавляется из-за протекания значительно более быстрой реакции переноса протона на карбанион:



Тем не менее, с ростом глубины превращения, т.е. по мере расходования гидроксильных групп, равновесие этой реакции постепенно смещается влево и роль реакции, ведущей к карбоцепным разветвлениям, возрастает.

Отсутствие в спектрах ЯМР ^{13}C в полимере сигнала кетогруппы с $\delta_C \sim 208$–210 м.д. указывает на то, что формирование карбоцепных фрагментов по возможной реакции сложноэфирной клайзеновской конденсации не протекает [24]:



Это означает, что нуклеофильная атака карбаниона на карбонильный атом углерода сложноэфирной группы является пространственно затрудненной по сравнению с аналогичной атакой

на стерически более доступную метиленовую группу двойной связи.

Химическое строение мономера сильно влияет на топологическую структуру полимера, формирующегося при анионной полимеризации ГАА. Как и ожидалось, наличие электронодонорной метильной группы на α-атоме двойной связи ГЭМА приводит к высокому содержанию карбоцепных фрагментов в полимере по сравнению с полимером на основе ГЭА, не имеющим такого заместителя. Полимеры при анионной полимеризации ГАА имеют структуру сополимеров со сверхразветвленной топологической структурой, поскольку в этих условиях они ведут себя не только как мономеры типа АВ, но и как мономеры типа $АВ_2$.

На количество карбоцепных фрагментов существенное влияние оказывает природа используемого инициатора: чем больше противоион, тем выше содержание карбоцепных фрагментов в полимере [17, 18, 24].

Как отмечалось выше, при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия образуется полимер не только со сверхразветвленной структурой, но и с сетчатой, которая формируется только при совместной полимеризации ГЭМА на карбанионах и реакции межцепного обмена (см. ниже).

2.3. Межцепной обмен

Реакция межцепного обмена, протекающая по механизму переэтерификации, является одной из возможных побочных реакций, которые могут идти при анионной полимеризации ГАА. Ее результатом является перераспределение макромолекул по размерам и типу функциональных концевых групп. Идентификация подобных реакций является весьма сложной задачей, поскольку они не изменяют средние характеристики полимера, такие как ММ, характер основной цепи, концентрация и природа концевых групп [18–20, 35]. Поэтому традиционные методы исследования средних характеристик полимеров не позволяют

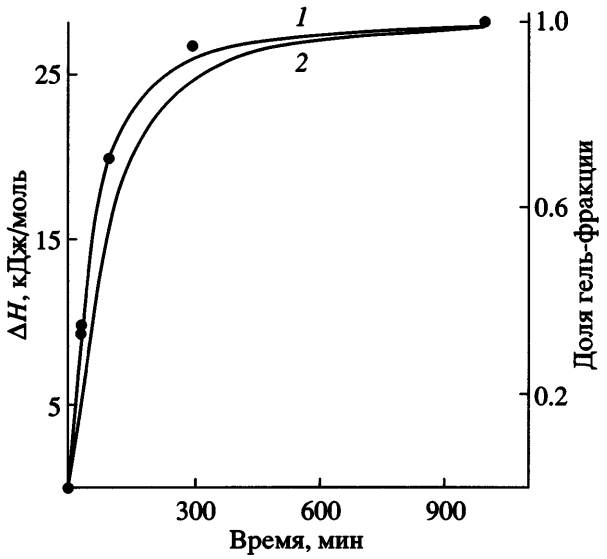


Рис. 1. Кинетические кривые тепловыделений при полимеризации ГЭМА под действием калия ($[I]_0$: $[M]_0$ = 0.128 моль/моль) при 100 (*1*) и 80°С (*2*). Точками показана доля гель-фракции полимера при 100°С.

идентифицировать реакции межцепного обмена даже качественно. В то же время знание реального распределения макромолекул по типу их концевых функциональных групп является чрезвычайно важным особенно для реакционноспособных олигомеров, поскольку определяет свойства конечных отвержденных полимерных материалов.

Эта проблема была изучена нами с использованием метода жидкостной хроматографии в критических условиях [18–20, 36–42], т.е. в пограничной области между адсорбционным и эксклюзионным режимами разделения. В критической области удерживаемые объемы макромолекул не зависят от длины цепи и определяются лишь природой и концентрацией концевых функциональных групп [36–38].

Установлено, что наряду с основным целевым продуктом анионной полимеризации – макромономером, содержащим одну концевую двойную связь и одну гидроксильную группу, образуются также макромолекулы с двумя ненасыщенными и двумя гидроксильными группами:

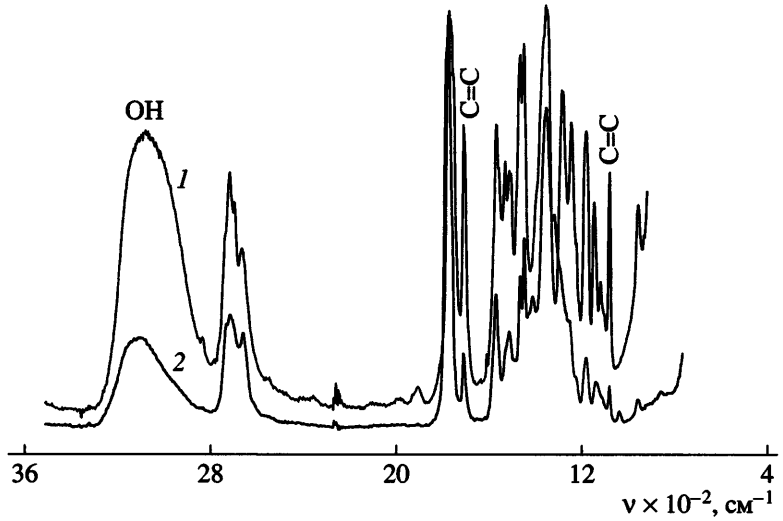
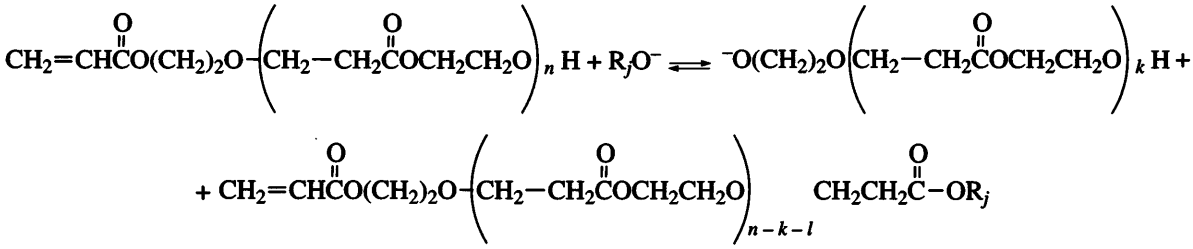
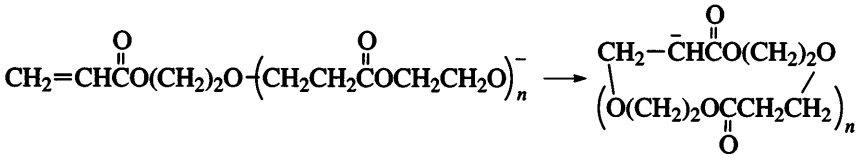


Рис. 2. ИК-спектры ГЭА (*1*) и продукта его олигомеризации (*2*).



При внутримолекулярной атаке растущего алкоксидного аниона на двойную связь собственной цепи образуется также небольшое количество макроциклов:



При этом внутримолекулярная атака растущего активного центра на любую сложноэфирную связь собственной цепи приводит к образованию лишь линейных цепей, но не макроциклов.

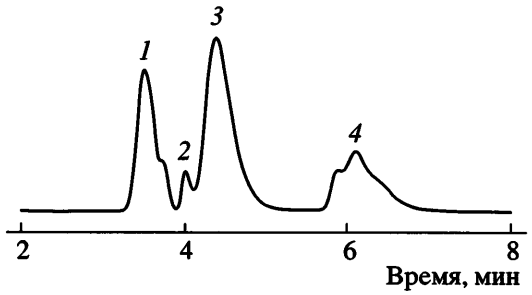


Рис. 3. Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭА под действием *трет*-BuOLi. Обозначения пиков даны в табл. 1.

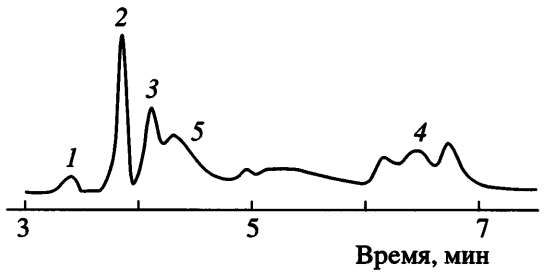


Рис. 4. Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭМА под действием калия. Обозначения пиков даны в табл. 1.

Типичная хроматограмма продуктов анионной полимеризации ГЭА представлена на рис. 3.

При анионной полимеризации ГЭМА под действием калия наряду с четырьмя типами гетероцепных макромолекул появляется пятая фракция, содержащая карбоцепные фрагменты. Эта фракция частично разрешена также по ММ. Типичная хроматограмма такого типа показана на рис. 4.

Молекулярно-массовые характеристики золь-фракций изученных полимеров при конверсии 90% представлены в табл. 1.

Коэффициент полидисперсности полимера достаточно высок, что указывает на предгелевое состояние золя.

Кинетика накопления всех типов макромолекул при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия, зафиксированная методом ВЭЖХ в условиях, близких к критическим, представлена на рис. 5. Видно, что все кинетические кривые за исключением кривой накопления макромолекул с карбоцепными фрагментами имеют экстремальный характер. Подобное поведение указывает на то, что карбоцепные фрагменты макромолекул образуются в основном за счет расходования макромономера и полиэфирди(мет)акрилатов.

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.

Формирующийся при полимеризации сетчатый полимер имеет структуру сополимера из короткоцепных карбо- и гетероцепных фрагментов ГЭМА. Дополнительно в пользу указанной структуры свидетельствует энтальпия его образования. Экспериментально измеренная величина составляет –27.7 кДж/г-экв. Энтальпия полимеризации этилметакрилата равна –58.9 кДж/моль [25]. С высокой точностью можно принять, что энтальпия полимеризации ГЭМА, приводящая к карбоцепным фрагментам, будет такой же. Рассчитанная нами величина энтальпии полимеризации ГЭМА с образованием гетероцепного полимера равна –7.2 кДж/моль. Рассчитанная на основании аддитивного подхода и экспериментально измеренных величин энтальпии полимеризации ГЭМА доля карбоцепной структуры составляет 0.42, а гетероцепной – 0.58, что хорошо согласуется с данными прямых измерений этих параметров методами ЯМР и РТФ (табл. 2).

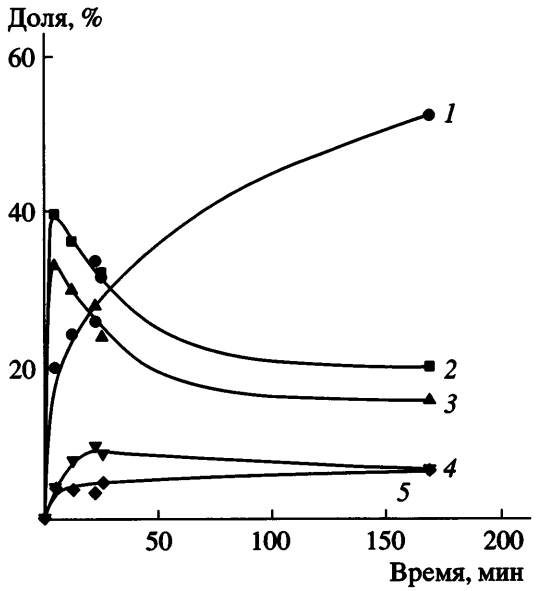


Рис. 5. Кинетика накопления макромолекул с карбоцепными фрагментами (*1*), макромономера (*2*), полиэфирдиметакрилатов (*3*), макроциклов (*4*) и полиэфирдиолов (*5*) при анионной полимеризации ГЭМА под действием калия (0.128 моль/моль) при 80°C.

Состав сополимера можем рассчитать также на основании данных о температуре стеклования

Таблица 1. Молекулярные характеристики продуктов анионной полимеризации ГЭА и ГЭМА

[ГЭА]([ГЭМА])/[*t*-BuOL]	*T*, °C	Конверсия	Содержание олигомеров*, %				M_n	M_w	M_w/M_n
			1	2	3	4			
34.0	20	0.80	19.5	9.8	48.4	22.3	1120	1800	1.61
45.6	60	0.93	24.5	4.9	12.9	6.3	1870	5800	3.15

* 1 – полиэфирдиакрилаты, 2 – макроциклы, 3 – макромономеры, 4 – полиэфирдиолы, 5 – карбоцепные полимеры (см. рис. 3 и 4).

Таблица 2. Некоторые структурные характеристики сетчатого полимера, полученного полимеризацией ГЭМА под действием металлического калия при 100°C

ПГЭМА	ΔH, кДж/моль	T_c, °C	ЯМР ^{1}H, доли	РТФ, доли
Сетчатый	–27.7	13	0.5	0.4
Карбоцепной*	–58.9 (0.42)	85 (0.42)	–	–
Гетероцепной**	–7.2 (0.58)	–39 (0.58)	0.5	0.6

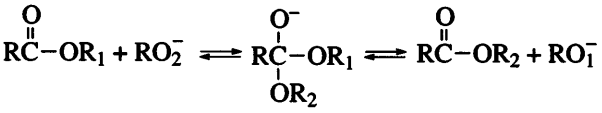
Примечание. В скобках приведены значения долей соответствующих структур в сетчатом полимере.
* Экспериментальные значения ΔH и T_c.
** Расчетные значения ΔH и T_c.

полимерной сетки, которая равна 13°C. Расчет температуры стеклования фрагментов сетки, выполненный с использованием компьютерной программы Cheops-4, основанной на аддитивной схеме [43], показал, что для карбоцепного полимера она равна 77°C, а для гетероцепного – 39°C. Имеющееся в литературе экспериментально измеренное значение температуры стеклования карбоцепного полимера составляет 85°C [44]. Вычисленное на основании приведенных расчетных и экспериментальных данных по температуре стеклования 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 (табл. 2) [13, 23].

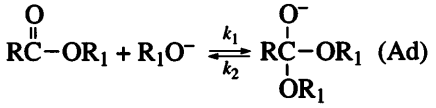
Таким образом, ГАА являются типичными представителями производных α,β-ненасыщенных кислот с группой, имеющей лабильный атом водорода. В условиях анионной полимеризации подобные мономеры могут реагировать как АВ*-инимер (здесь А несет двойную связь, а В* представляет собой инициирующий активный центр) и быть использованы как новый тип виниловых мономеров, способных к так называемой самоконденсирующейся полимеризации или сополимеризации [45, 46] с традиционными виниловыми мономерами для получения сверхразветвленных полимеров. Сочетание этих свойств со способностью легко вступать в реакцию межцепного обмена создает уникальные условия для получения сшитых полимеров путем анионной полимеризации ГЭМА или его сополимеризации с другими виниловыми мономерами.

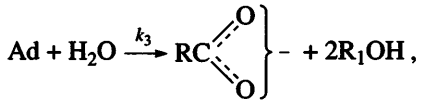
2.3.1. Моделирование обменных реакций. Хотя реакции карбонильной группы карбоновых кислот и их производных хорошо известны, некоторые вопросы их механизма остаются не до конца ясными до сих пор.

Эксперименты по изучению распределения ^{18}O в продуктах реакции при использовании нуклеофильных реагентов, содержащих изотопы ^{18}O [47, 48], позволили сделать вывод, что продукты их присоединения к производным карбоновых кислот являются истинными промежуточными продуктами с тетраэдрическим атомом углерода, а не переходными состояниями. Применительно к реакции переэтерификации (алкоголиза) при нуклеофильном катализе этот механизм реакции можно выразить следующей хорошо известной схемой:



Для получения количественной информации о кинетике и термодинамике образования тетраэдрического интермедиата в реакции переэтерификации при нуклеофильном катализе изучена кинетика щелочного алкоголиза модельного низкомолекулярного сложного эфира [40]. Алкоголиз проводили в большом избытке спирта, содержащего небольшие примеси влаги. В этих условиях кинетическую схему можно записать в виде двух последовательных реакций:





где R = CH_3; R_1 = C_2H_5; k_1, k_2 и k_3 – константы скорости реакций. Для указанной схемы должны

быть справедливы такие соотношения констант скорости $k_2[Ad] \gg k_1 \ll k_3$ и $k_2 \ll k_3[H_2O]$, поскольку в результате гидролиза образуется резонансно стабилизированный ацетат анион.

В квазистационарном приближении по концентрации тетраэдрического промежуточного продукта скорость расходования этилацетата (EtOAc) можно записать следующим образом:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_1 k_3 [EtOAc]_0 (1-\alpha\beta)(1-\alpha)[H_2O]}{k_2 + k_3[H_2O]}$$

(α – глубина превращения этилацетата)

$$\alpha = ([EtOAc]_0 - [EtOAc])/[EtONa]_0$$

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

При $k_3[H_2O] \gg k_2$ скорость расходования этилацетата

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

После интегрирования имеем

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

Экспериментальные результаты, приведенные на рис. 6, удовлетворительно описываются этим уравнением. Вычисленное значение константы скорости реакции образования промежуточного комплекса при 20°C равно $k_1 = (1.1 \pm 0.1) \times \times 10^{-3}$ л/моль с.

Полученные результаты подтвердили правильность кинетической схемы, основанной на образовании при нуклеофильном катализе реакции переэтерификации малоустойчивого промежуточного комплекса.

2.4. Математическое моделирование реакции роста цепи

В настоящем разделе мы приведем результаты анализа кинетической схемы, которая была сформулирована на основании изложенных выше данных. Основной акцент был сделан на анализе ММР образующегося полимера. Полученные результаты по теоретическому характеру зависимости средней степени полимеризации и коэффициента полидисперсности сопоставлены с экспериментальными данными [20, 23, 49, 50].

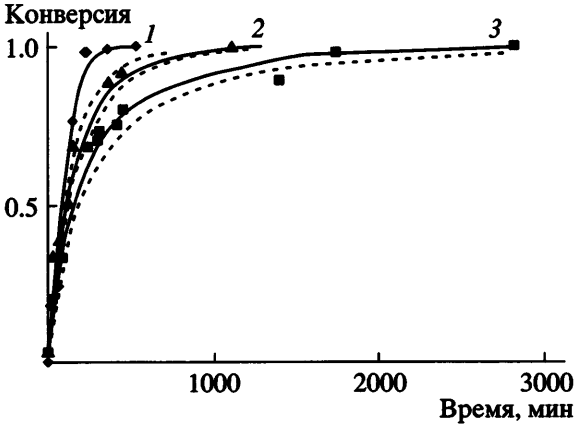
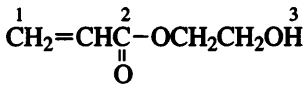


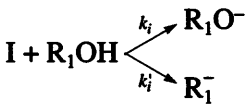
Рис. 6. Кинетические кривые расходования этилацетата при его взаимодействии с этилатом натрия в растворе этанола при 20°C. Пунктир – расчетные кривые. $[EtOAc]_0 = 0.089$ (*1*), 0.103 (*2*) и 0.119 моль/л (*3*); $[EtONa]_0 = 0.075$ (*1*), 0.059 (*2*) и 0.041 моль/л (*3*).

Гидроксиалкил(мет)акрилаты в условиях анионной полимеризации проявляют множественную реакционную способность по отношению к инициирующим и растущим анионам одновременно в трех точках, указанных на схеме:

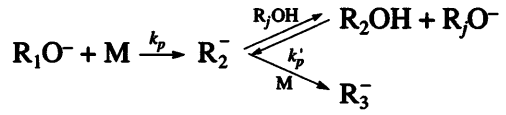


Подобная множественная реакционная способность, определяющая механизм полимеризации, может быть суммирована в виде следующей упрощенной кинетической схемы.

Инициирование



Рост цепи



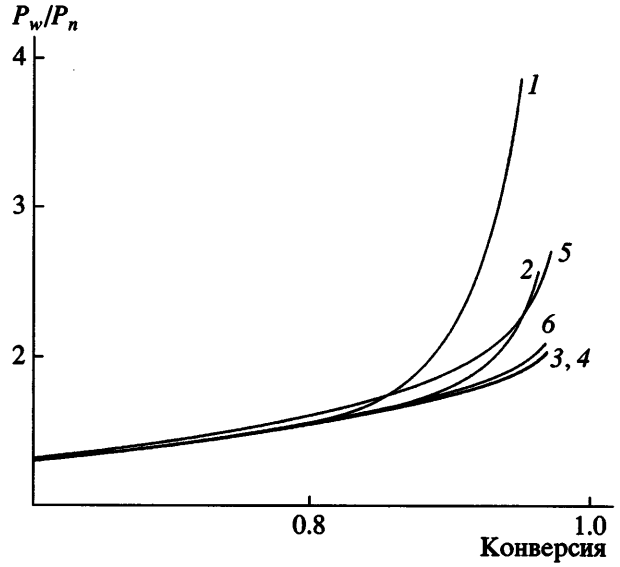


Рис. 7. Влияние реакционной способности и концентрации енолятных анионов на ММР полимера. $[I]_0$: $[M]_0 = 0.2$; $k_p = 1$; $k_H/k_p = 10^3$; $k_C/k_p = 1$ (*1*), 0.1 (*2*), 0.01 (*3–6*); $k'_H/k_p = 10^3$ (*1–3*), 10^2 (*4*), 10 (*5*) и 1 (*6*).

$$R_iO^- + M \xrightarrow{k_p} R^-_{i+1} \begin{array}{l} \xrightarrow{R_jOH} R_{i+1}OH + R_jO^- \\ \xrightarrow[M]{k'_p} R^-_{j+2} \end{array}$$

$$j = 1, 2, 3\ldots \quad i = 1, 2, 3\ldots$$

$$\begin{array}{ccc} R_iO^- + R_jOH & \overset{K}{\rightleftharpoons} & R^-_j + R_iOH \\ \downarrow k_p & & \downarrow k'_p \\ R_{i+j}O^- & & R^-_{i+j} \end{array}$$

Перенос протона

$$R_jO^- + R_iOH \rightleftharpoons R_iO^- + R_jOH$$

Передача цепи на полимер

$$R_jO^- + R_iOH \rightleftharpoons (\text{аддукт})^- \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons R_iOCH_2CH_2COOR_{j-k} + {}^-OCH_2CH_2OR_{k-1}OH$$

Здесь R_j обозначает j-мер с концевой двойной связью, а R^-_j – это карбанион, образующийся при присоединении любого аниона к двойной связи или по реакции кислотно-основного равновесия с константой равновесия K.

Ниже процесс анионной полимеризации ГАА описан следующими четырьмя основными реакциями:

$$R(i, j, l, m) + R(i', j', l', m') \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{mk_H} R(i, j, l+1, m-1) + R(i', j', l'-1, m'+1) \\ \xrightarrow{mk'_H} R(i, j, l+1, m-1) + R(i', j'-1, l', m') \\ \xrightarrow{jk_C} R(i+i', j+j', l+l', m+m') \\ \xrightarrow{lk_p} R(i+i', j+j'+1, l+l'-1, m+m') \end{cases}$$

Здесь $R(i, j, l, m)$ обозначает концентрацию макромолекул, содержащих i звеньев мономера (степень полимеризации), j – енолятных анионов, l – оксианионных центров и m – групп ОН.

Результаты численного решения системы уравнений, описывающих процесс анионной полимеризации ГАА при варьировании начальных условий и кинетических параметров элементарных реакций, подробно проанализированы в работе [55]. Отметим лишь следующие важные выводы.

Кинетика расходования двойных связей весьма чувствительна к скорости передачи протона на енолятный анион (k'_H). Эта реакция завершает присоединение макромономера к растущему алкоксианиону и приводит к его регенерации. Как и следовало ожидать, скорость полимеризации повышается с ростом величины k'_H, однако при относительной скорости передачи протона на енолятный анион $k'_H/k_p \geq 10^2$ скорость расходования двойных связей становится нечувствительной к дальнейшему повышению скорости передачи протона. Иными словами, если это соотношение выполняется, то скорость полимеризации определяется скоростью присоединения алкоксианиона к двойной связи макромономера. Когда скорость передачи протона ниже этой критической величины, т.е. стабильность енолятного аниона достаточно высока, полимеризация протекает на обоих типах активных центров одновременно. Именно такая ситуация, как уже упоминалось выше, характерна для анионной полимеризации ГЭМА.

Повышение конкурентоспособности и концентрации енолятного аниона по сравнению с алкоксианионом, как и следовало ожидать, приводит к увеличению индекса полидисперсности об-

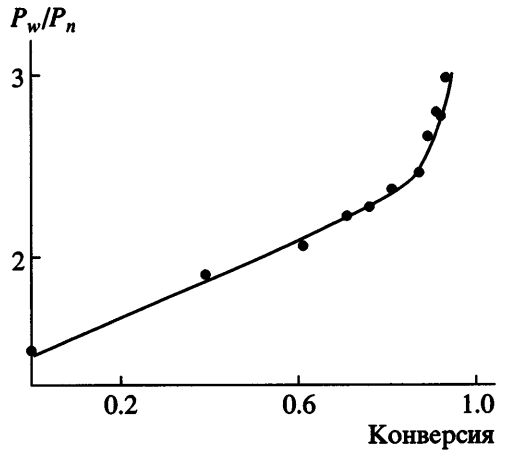


Рис. 8. Кинетика изменения индекса полидисперсности P_w/P_n при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутоксида лития ($[I]_0$: $[M]_0$ = 0.0167) при 23°C.

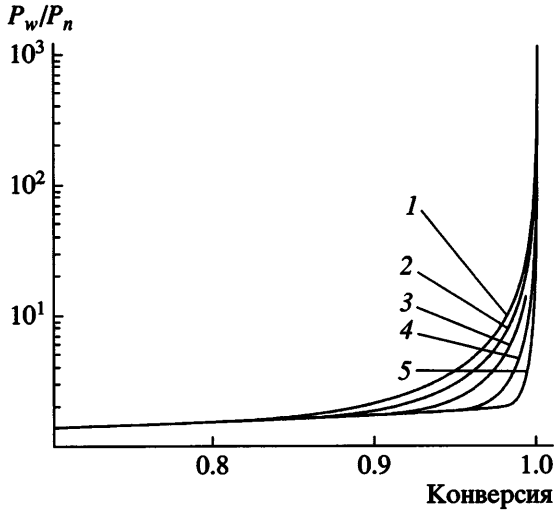


Рис. 9. Влияние концентрации инициатора на ММР полимера. k_p = 1; k_C/k_p = 1; $k_H/k_p = k'_H/k_p$ = $= 10^3$; ($[I]_0$: $[M]_0$ равно 0.2 (*1*), 0.15 (*2*), 0.1 (*3*), 0.05 (*4*) и 0.02 (*5*).

разующегося полимера, причем, чем выше данное различие, тем при меньшей глубине превращения начинается рост P_w/P_n (рис. 7), что полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 8).

Аналогичным образом ведет себя и индекс полидисперсности полимера как функция глубины превращения при повышении концентрации растущих цепей (рис. 9).

Наличие реакции обмена протоном приводит к тому, что, как и в классическом варианте реакции поликонденсации, среднечисленная степень полимеризации является однозначной функцией глубины превращения и не зависит от кинетических параметров: концентрации активных центров и величины констант скорости элементарных реакций (рис. 10).

Полученные экспериментальные и расчетные результаты и выявленный механизм роста цепи свидетельствуют о том, что анионная полимеризация ГАА является типичным ступенчатым процессом. Цепной механизм может быть реализован только при гетерогенном развитии процесса, когда продукты реакции R_jOH с $j \geq 2$ выделяются в отдельную фазу вследствие роста гидрофобности образующегося макромономера при увеличении длины его цепи. Наличие в реакционной системе двух типов активных центров (алкокси- и

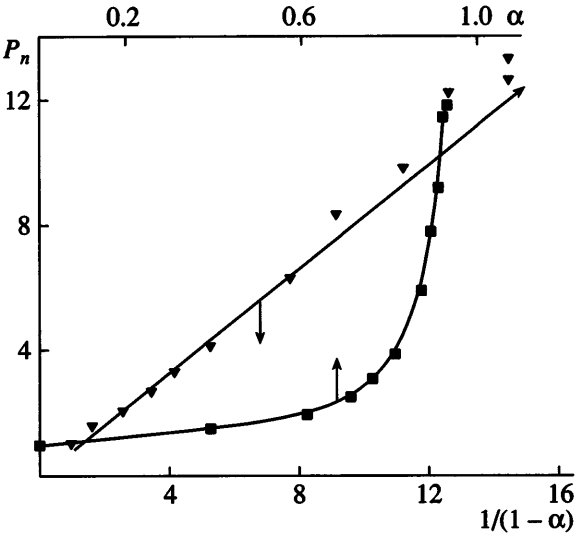


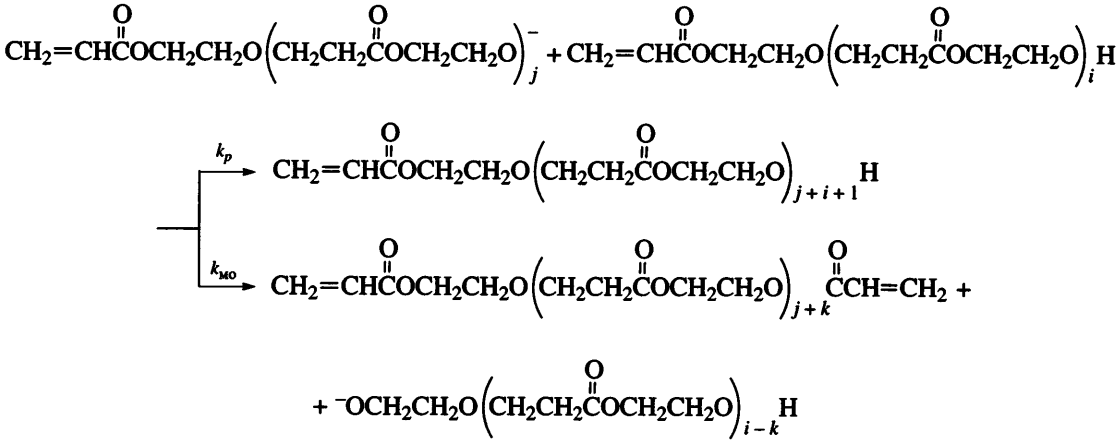
Рис. 10. Кинетика изменения среднечисленной ММ при полимеризации ГЭА в массе под действием *трет*-бутоксида лития ($[I]_0$: $[M]_0$ = = 0.0167) при 23°C.

енолятный анионы) приводит к необычной зависимости характера роста индекса полидисперсности полимера с глубиной превращения. При полимеризации ГЭА этот параметр резко растет при больших глубинах превращения вместо того, чтобы стремиться к наиболее вероятному ММР, как в классической поликонденсации. Кинетические расчеты показали, что такое поведение связано

со следующим фактом: в результате расходования гидроксильных групп равновесие реакции между алкокси- и енолятными анионами сдвигается в сторону последних. При этом роль полимеризации на енолятных анионах, приводящих к формированию разветвлений с карбоцепными фрагментами, возрастает, а полимеризации на алкоксианионах падает. Поскольку различие в реакционной способности алкокси- и енолятных анионов при полимеризации ГЭА достаточно велико ($k_p/k_c \geq 10^2$), после того, как гидроксильные группы практически расходованы, полимеризация на алкоксианионах прекращается и начинается интенсивный рост цепи на енолятных анионах, т.е. характер роста цепи резко меняется в узком интервале конверсий. При полимеризации ГЭМА под действием металлического калия соотношение реакционной способности алкокси- и енолятных анионов соизмеримо ($k_p/k_c \sim 1$), т.е. образование карбоцепных фрагментов начинается с самого начала полимеризации.

2.5. Конкуренция реакций роста и межцепного обмена

При анионной полимеризации ГЭА при 60–100°C равновесное распределение макромолекул по типам функциональности концевых групп устанавливается уже при небольшой глубине превращения [3]. Это позволяет считать, что реакция межцепного обмена успешно конкурирует с реакцией роста цепи, т.е. константы скорости обеих реакций при указанных выше температурах соизмеримы:



В то же время хорошо известно [22, 51, 52], что при анионной полимеризации ММА скорость побочных реакций растущего карбаниона со сложноэфирной группой, как мономера, так и полимера, резко падает при снижении температуры вплоть до полного "вымораживания" данных реакций. Именно поэтому при низких температурах процесс может быть реализован в режиме "живой" полимеризации [22, 51, 52]. Для выяснения возможности подавления реакции межцепного обмена при снижении температуры, а также с целью более детального количественного изучения конкуренции указанных основополагающих реакций при анионной полимеризации ГЭА была исследована кинетика накопления макромолекул с различными функциональными концевыми группами наряду с кинетикой роста средней степени полимеризации цепей при температурах, близких к комнатной [19].

В начальный момент наблюдается быстрое расходование мономера и образуются главным образом продукты переэтерификации ГЭА: диакрилат этиленгликоля (ДАЭ) и этиленгликоль, а также макроциклы. Уже через 5 мин концентрация ДАЭ достигает квазиравновесного значения (рис. 11). Макромономер формируется со значительно меньшей скоростью. Кинетика накопления макроциклов носит экстремальный характер, что свидетельствует об участии циклов в обменных реакциях сложноэфирных групп и в реакции роста цепи (рис. 11, кривая 2).

На рис. 12 и 13 представлены кинетические кривые накопления полиэфирдиакрилата – одно-

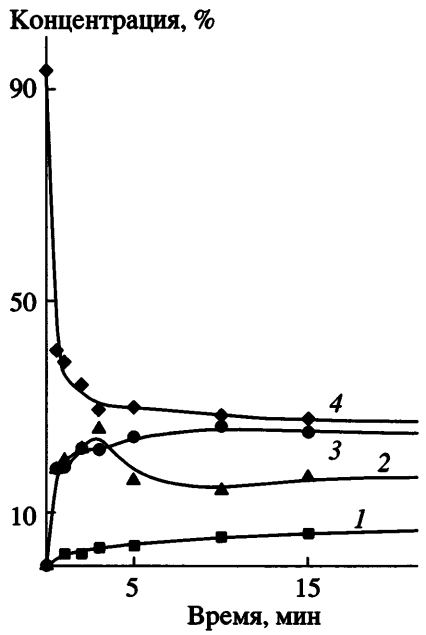


Рис. 11. Кинетика накопления продуктов при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития ($[M]_0 : [I]_0 \approx 60$) при 20°C: *1* – макромономер, *2* – макроциклы, *3* – ДАЭ, *4* – ГЭА.

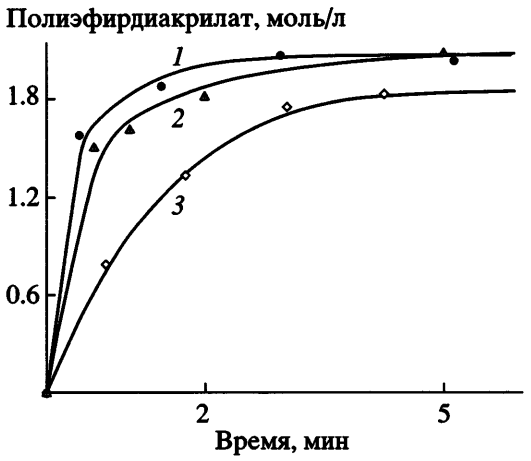


Рис. 12. Кинетические кривые накопления полиэфирдиакрилатов при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития (0.14 моль/л) при 30 (*1*), 20 (*2*) и 11°C (*3*).

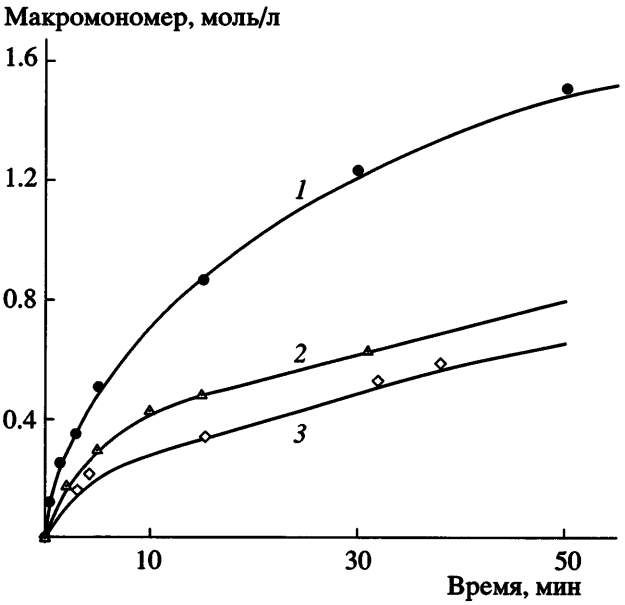


Рис. 13. Кинетические кривые накопления макромономера при анионной полимеризации ГЭА (8.2 моль/л) под действием *трет*-бутоксида лития (0.14 моль/л) при 30 (*1*), 20 (*2*) и 11°C (*3*).

го из продуктов реакции межцепного обмена и макромономера соответственно.

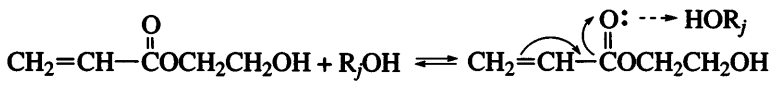
Эффективная константа скорости реакции межцепного обмена $k_{мо}$, оцененная по величине начальной скорости накопления ДАЭ при исследованных температурах (рис. 12), равна $k_{мо} = 4.3 \times \times 10^7 \exp(-12000/RT)$ л/моль с, а эффективная константа скорости роста цепи (k_p), найденная по начальной скорости накопления макромономера (рис. 13), равна $k_p = 2.3 \times 10^8 \exp(-15000/RT)$ л/моль с.

Результат, близкий к рассмотренному выше, был получен польскими исследователями [53, 54]. С помощью метода масс-спектрометрии при анионной полимеризации ГЭМА под действием *трет*-бутилата лития или гидрида натрия при 80–100°C они также наблюдали быстрое накопление диметакрилата этиленгликоля и этиленгликоля при значительно меньшей скорости накопления продуктов большей ММ.

Как отмечалось ранее, "живая" анионная полимеризация ММА может быть реализована только при существенном снижении температуры полимеризации, при которой реакции сложноэфирной группы подавляются, т.е. при анионной полимеризации ММА ($E_p - E_{мо}$) < 0. Наблюдаемое нами "аномальное" соотношение энергий активации реакций роста цепи и межцепного обмена ($E_p - E_{мо} > 0$) при анионной полимеризации ГЭА может быть понято только при учете особенностей электронной и пространственной структуры исходного мономера, образующегося полимера и соответствующих активных растущих центров, которые мы рассмотрим ниже.

2.6. О роли гидроксильной группы в механизме полимеризации

Ранее была отмечена определяющая роль гидроксильной группы в инициировании полимеризации, в актах роста цепи, приводящей к ее изомеризации, и в придании полимеризующейся системе "живущего" характера из-за наличия обратимой реакции между растущими алкоксидными анионами и концевыми гидроксильными группами [13]. Здесь мы подчеркнем, что при наличии гидроксильной группы в исходном мономере появляется два различных по реакционной способности типа двойных связей и карбонильных групп: исходных и активированных за счет образования межмолекулярных ассоциатов гидроксильной группы с карбонильной группой:



Наличие подобного взаимодействия четко видно по характеру поглощения C=O сложноэфирной группы в ИК-спектре мономера. На рис. 14 показана полоса поглощения карбонильной группы в молекуле ГЭА. Эта широкая полоса представляет собой дублет с максимумами при 1735 и 1724 $см^{-1}$, соответствующими свободной и ассоциированной с гидроксильной группой карбонильным группам соответственно. Как и следовало ожидать, добавки третичного амина вследствие перекомплексообразования приводят к подавлению пика поглощения ассоциированной формы карбонильной группой, и при определенной концентрации добавки третичного амина наблюдается лишь одна узкая полоса поглощения с максимумом 1735 $см^{-1}$.

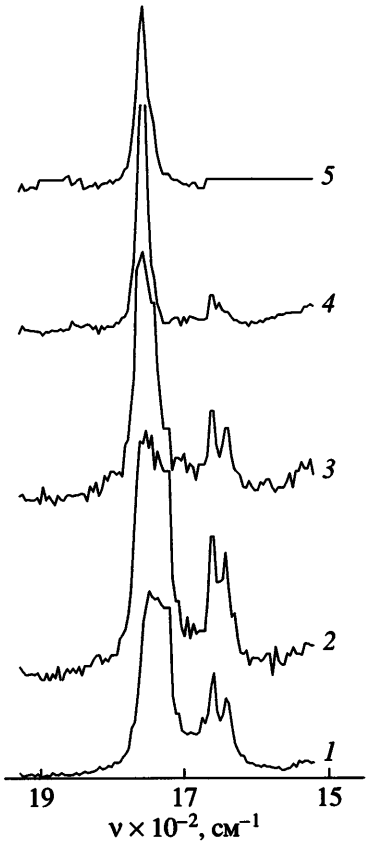


Рис. 14. ИК-спектры ГЭА в области поглощения карбонильной группы без добавки (*1*) и с добавкой 3.5 (*2*), 5.8 (*3*), 6.2 моль/л диметилбензиламина (*4*); *5* – в разбавленном растворе CCl_4. [ГЭА] = 6.2×10^{-4} моль/л.

Тот факт, что разбавление мономера четыреххлористым углеродом вызывает аналогичный эффект, указывает на следующее: внутримолекулярная водородная связь в ГЭА отсутствует; это полностью согласуется с результатами квантовохимического расчета [60].

Наличие активированных карбонильных групп и сопряженных с некоторыми из них двойных связей с повышенным частичным положительным зарядом на карбонильном и концевом метиленовом атомах должно резко повышать их реакционную способность в реакциях нуклеофильного присоединения. Иными словами, наряду с реакциями со свободными (не ассоциированными с гидроксильными группами) молекулами мономера ("некаталитическими" реакциями) с активированными мономерами протекают "каталитические" реакции роста цепи и межцепного обмена [19].

Образование межмолекулярной водородной связи гидроксильной группы с любой (концевой и срединной) карбонильной группой ускоряет реакцию межцепного обмена любого звена полимера. В то же время катализ реакции роста цепи имеет место лишь при активации тех двойных связей, которые сопряжены с карбонильной группой, ассоциированной с гидроксильной, т.е. относитель-

ная эффективность катализа межцепного обмена выше, чем реакции роста цепи.

Заметим также, что доля каталитических реакций роста цепи и межцепного обмена, определяемая равновесной реакцией образования ассоциата, падает с глубиной превращения вследствие расходования гидроксильных групп в каждом акте роста цепи.

Присутствие гидроксильной группы должно влиять и на реакционную способность растущего алкоксидного аниона из-за его связывания с ней:

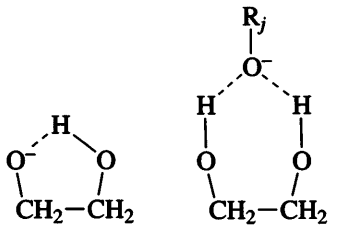
$$R_iO^- \cdots \rightarrow HOR_j$$

Естественно, что нуклеофильность, а следовательно, и реакционная способность данного ассоциата должны быть понижены по сравнению со свободным алкоксидным анионом. Поэтому интегральное влияние комплексообразования обоих реагентов на скорость реакций роста и межцепного обмена не очевидно из-за разнонаправленного их действия.

Тот факт [19], что порядок реакции анионной полимеризации ГЭА по концентрации двойных связей равен двум вплоть до $\alpha \leq 0.6$, а затем с увеличением глубины превращения он падает, подтверждает правильность приведенных рассуждений о двойственном механизме (каталитическом и некаталитическом) роста цепи и межцепного обмена.

Расходование гидроксильных групп в ходе полимеризации приводит не только к изменению характера кинетических закономерностей процесса, но и к изменению самого механизма роста цепи. При высоких глубинах превращения наряду с гетероцепными макромолекулами, растущими на алкоксидных центрах, появляются макромолекулы, содержащие карбоцепные фрагменты [2–5, 9], формируемые при росте цепи на промежуточном енолятном анионе, время жизни которого увеличивается с убылью гидроксильных групп при полимеризации.

Наконец, особое значение могут иметь комплексы растущего алкоксидного аниона с гидроксильной группой в самом начале полимеризации. Вследствие быстрого межцепного обмена в самом начале реакции появляются моноалкоголят этиленгликоля и этиленгликоль. Как показывают результаты квантово-химических расчетов [55], оба продукта образуют особо прочные циклические комплексы с водородной связью



Наличие данных комплексов, которые находятся в динамическом равновесии с ациклическими формами ассоциатов алкоксидных ионов, должно понижать эффективную концентрацию растущих активных центров и соответственно скорость реакций, в которых последние принимают участие – роста цепи и межцепного обмена. С образованием таких комплексов связано наблюдаемое торможение этих реакций сразу после быстрого их начала. Вторая причина падения приведенной скорости с глубиной полимеризации связана со снижением роли реакции роста цепи на активированных центрах.

3. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДНЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГРУППЫ С ПОДВИЖНЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

Хотя мономеры акриламидного ряда, как указано выше, были первыми, на которых открыли реакцию анионной полимеризации с переносом протона, сопровождающуюся изомеризацией образующегося полимера, детальный механизм процесса оставался не ясным до недавнего времени. В данном разделе мы главным образом на примере анионной полимеризации N-изопропилакриламида (**ИПАА**) приведем основные результаты исследований, направленных на восполнение этого пробела. Особый интерес представляло выяснение роли реакций межцепного обмена при анионной полимеризации акриламидов. Можно было ожидать, что их роль будет меньше, чем при полимеризации ГАА как из-за большей устойчивости амидной связи по сравнению со сложноэфирной к нуклеофильному расщеплению, так и по причине существенно более низкой нуклеофильности растущего активного центра.

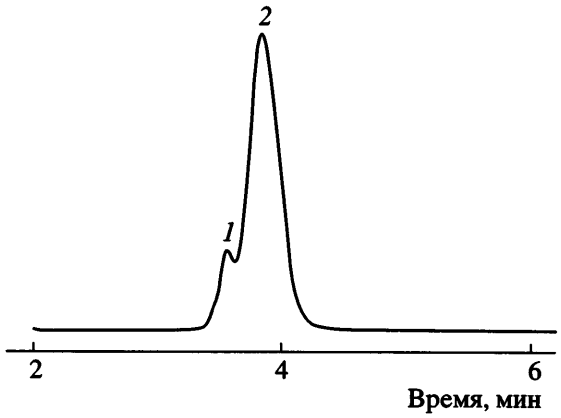


Рис. 15. Хроматограмма в критических условиях продукта анионной полимеризации ИПАА при 60°C. $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

Также приведены результаты исследований анионной полимеризации ряда новых водорастворимых мономеров акриламидного ряда. Указанные полимеры представляют значительный интерес для получения новых продуктов, обладающих способностью реагировать на изменения внешней среды и способных найти практическое применение в технике и в медицине.

3.1. Синтез новых акриламидных мономеров, содержащих группы с подвижными атомами водорода

Среди акриламидных мономеров для анионной полимеризации особый интерес представляют мономеры, имеющие два различных по кислотности атома водорода в амидной и спиртовой группе. Это должно обеспечить разную скорость передачи протона на активный растущий центр и, как следствие, разную молекулярную структуру изомеризованных цепей. Большой интерес для синтеза сверхразветвленных полимеров представляют также мономеры, содержащие несколько гидроксильных групп в N-замещенных производных акриламида. Поэтому наши усилия были сосредоточены на синтезе N-метилолакриламида (**МАА**), N-метилолметакриламида (**ММАА**), N-метил, N-этанолакриламида (**МЭАА**), N-метил, N-этанолметакриламида (**МЭМАА**), N-диэтанолакриламида (**ДЭАА**) и N-диэтанолметакриламида (**ДЭМАА**).

Первые два мономера получали взаимодействием акриламидов с водным раствором формалина в нейтральной среде, остальные мономеры – из соответствующих этаноламинов и хлорангидридов кислот в присутствии избытка гидроксиалкиламина.

Попытки синтеза этих мономеров предпринимались и ранее [7–12]. Однако выход не превышал 60% или мономеры использовали для дальнейшей полимеризации без их выделения и очистки. В работах не приводятся физико-химические характеристики мономеров и отсутствуют какие-либо сведения о составе реакционной смеси.

В то же время очевидно, что наличие в молекулах гидроксиалкиламинов двух или трех центров, способных реагировать с ацилирующими агентами, должно приводить к протеканию реакции по нескольким каналам, а именно, возможно одновременное протекание N- и O-ацилирования. Особенно важно выяснение присутствия в реакционной смеси полифункциональных по двойным связям соединений – эфироамидов, которые при полимеризации мономеров могут привести к нежелательному гелеобразованию. Кроме того, возможно протекание реакции присоединения амина по акрилатной двойной связи (реакция Михаэля) [56, 57].

Проведенные нами исследования [58] показали, что все указанные реакции протекают в реагирующей системе. Высокая селективность N-ацилирования (90% и более) достигается лишь в том случае, когда в качестве акцептора хлористого водорода используется избыток соответствующего гидроксиалкиламина в отсутствие других оснований. Установлено, что при синтезе акриламидов интенсивно протекает реакция присоединения амина к двойной связи, что приводит к существенному снижению выхода целевого продукта. Вследствие частичного протекания реакции O-ацилирования в продуктах реакции содержится также до 10% амидоэфиров с двумя двойными связями в молекуле. Показана возможность практически полного удаления этих примесей и получения мономеров с чистотой 95–97% [58].

Таблица 3. T_c и $T_{пл}$ продуктов анионной полимеризации акриламидных мономеров и кинетические характеристики процессов их образования

Мономеры	Растворитель	T_c, °C	$T^*_{пл}$, °C	$k_p^{эф} \times 10^4$, л/моль с (при 60°C)	$E_a^{эф}$ кДж/моль
ИПАА	ДМФА, ТГФ	58	167	4.4	72.7 ± 7.1
Акриламид	Пиридин	–	143/129	12.6	43.9 ± 2.1
МАА	ТГФ	33	86	122	35.1 ± 5.8

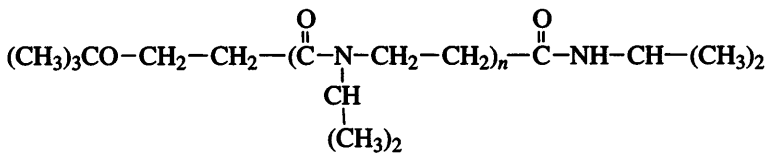
* В числителе температура плавления растворимой в воде фракции полимера, в знаменателе – температура плавления не растворимой в воде фракции полимера.

3.2. Строение и некоторые свойства продуктов полимеризации

Продукт анионной полимеризации ИПАА представляет собой белый порошок, частично растворимый в воде, но растворимый в ТГФ, хлороформе, хлористом метилене, четыреххлористом углероде, ацетонитриле, спиртах и ДМСО [59]. Полимер МАА не растворим в воде и органических растворителях, но растворим в спиртовых смесях, в частности, в смеси этиленгликоль–вода–изопропанол.

При анионной полимеризации акриламида выпадает белый осадок, который примерно наполовину растворим в воде. Не растворяющаяся в воде фракция растворяется в ДМСО, уксусной кислоте, кипящем этиленгликоле и в смеси этилацетата с LiCl. Спектры ИК обеих фракций практически идентичны, что свидетельствует об их одинаковой химической природе, а различная растворимость фракций обусловлена разной степенью кристалличности. Аналогичное заключение сделано в работе [2] на основании данных рентгеноструктурного анализа. В табл. 3 приведены данные о температурах плавления и стеклования полимеров, полученных анионной полимеризацией исследованных мономеров.

Характер распределения макромолекул по типу функциональности был изучен с помощью метода жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим. Хроматограмма образующегося олигомера характеризуется наличием одного пика (*2*), содержащего небольшое плечо (пик *1*) (рис. 15) [59]. Такой вид хроматограммы указывает на отсутствие распределения образующихся макромолекул по функциональности концевых групп, и, следовательно, на отсутствие реакций межцепного обмена при анионной полимеризации ИПАА, что полностью соответствует нашим ожиданиям. В полимере, однако, содержится около 12% слабо адсорбирующегося, не имеющего двойных связей вещества (пик *1*). Анализ с помощью адсорбционной и эксклюзионной хроматографии в сочетании с УФ-спектроскопией, ПМР и масс-спектрометрией, подробно описанными в работе [59], показал, что этот пик характеризует смесь димерных линейных и циклических продуктов олигомеризации. Масс-спектрометрический анализ (рис. 16) свидетельствует о том, что имеются следовые количества вещества с массой, соответствующей массе продукта присоединения *трет*-бутоксидного радикала к двойной связи димера:



Образование олигомеров аналогичной структуры при анионной полимеризации N,N-диэтилакриламида под действием *н*-бутоксида лития наблюдалось в работе [60]. Эти факты указывают

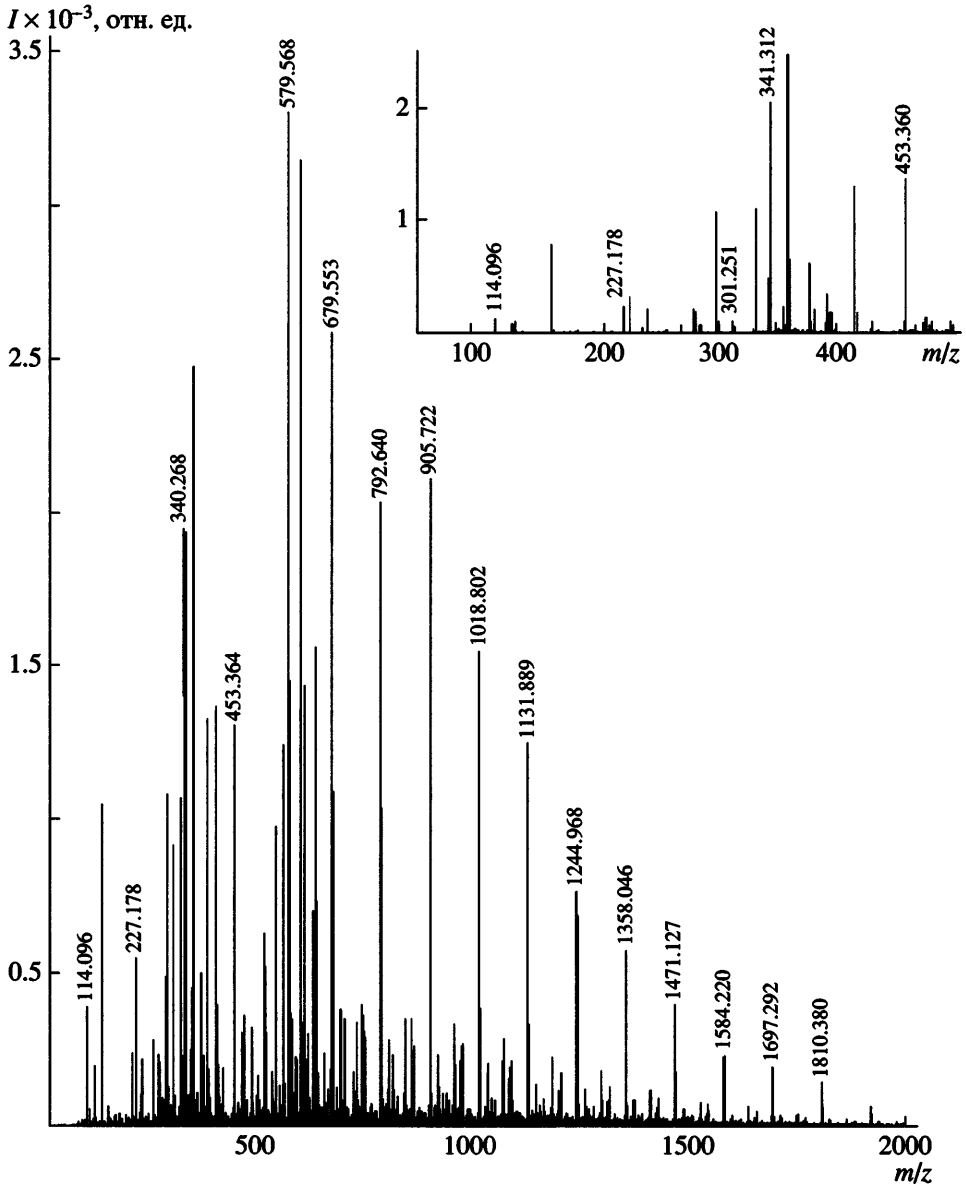
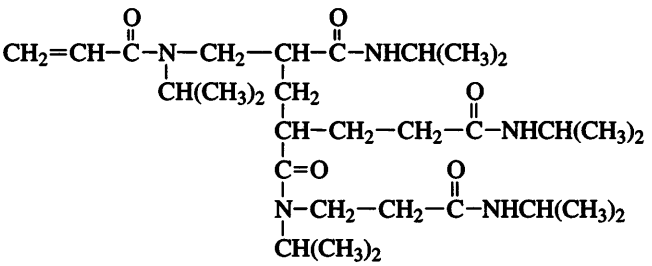


Рис. 16. Масс-спектр продукта анионной полимеризации ИПАА, полученного при 60°C в ТГФ. $[ИПАА]_0$: : $[t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

на принципиальную возможность инициирования анионной полимеризации акриламидов непосредственно при взаимодействии *трет*-бутоксидного аниона инициатора с двойной связью мономера.

Как уже было отмечено, при анионной полимеризации акриламида и гидроксиэтилакрилата под действием *трет*-бутоксида лития продуктов присоединения бутоксидной группы к двойной связи обнаружено не было [2, 13].

Результаты анализа ПМР-спектров (рис. 17) [59] однозначно свидетельствуют о том, что продуктом реакции является сополимер, в котором чередуются фрагменты гетероцепной (полиамидной) структуры с фрагментами карбоцепной (полиакриламидной) структуры:



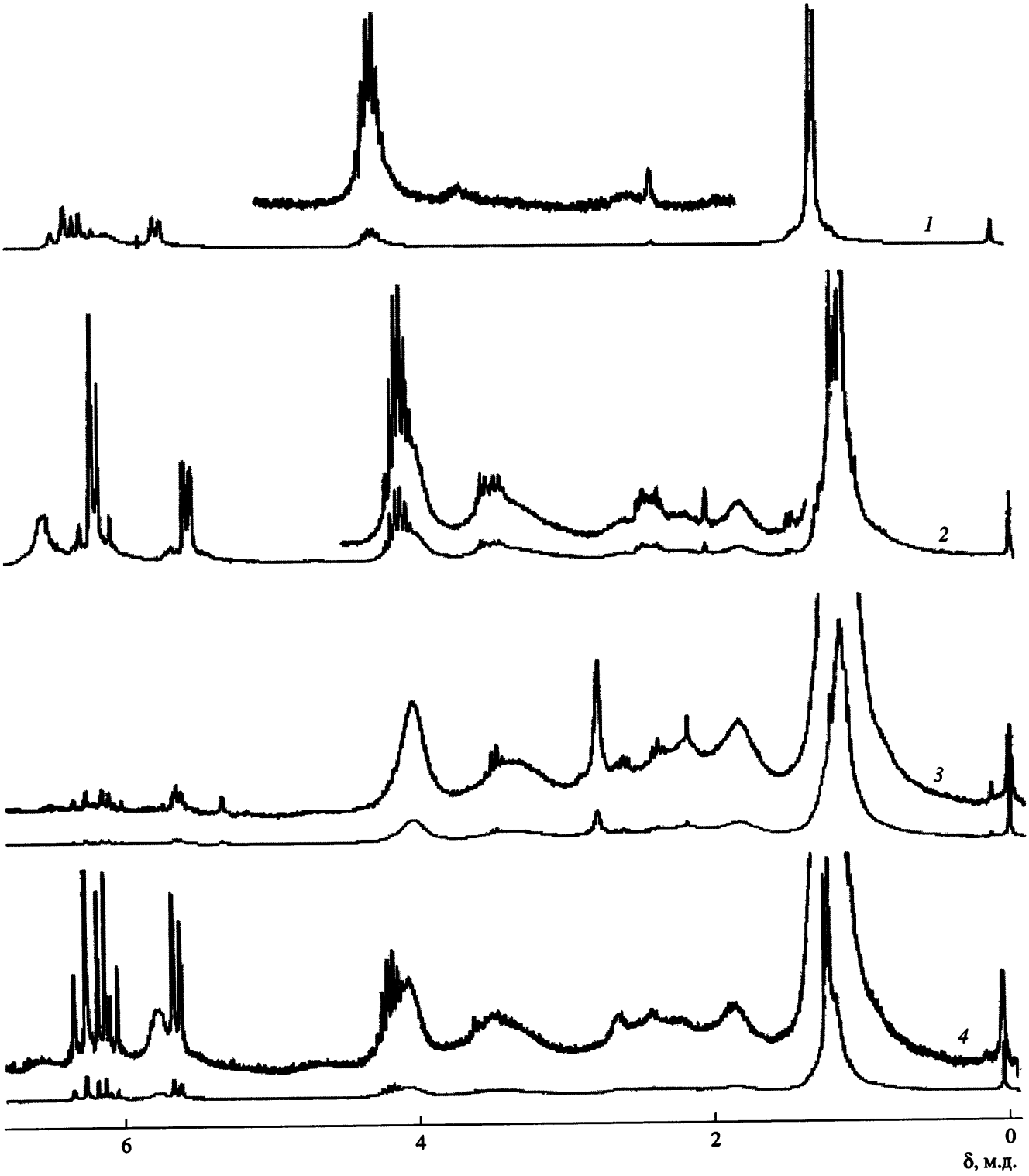
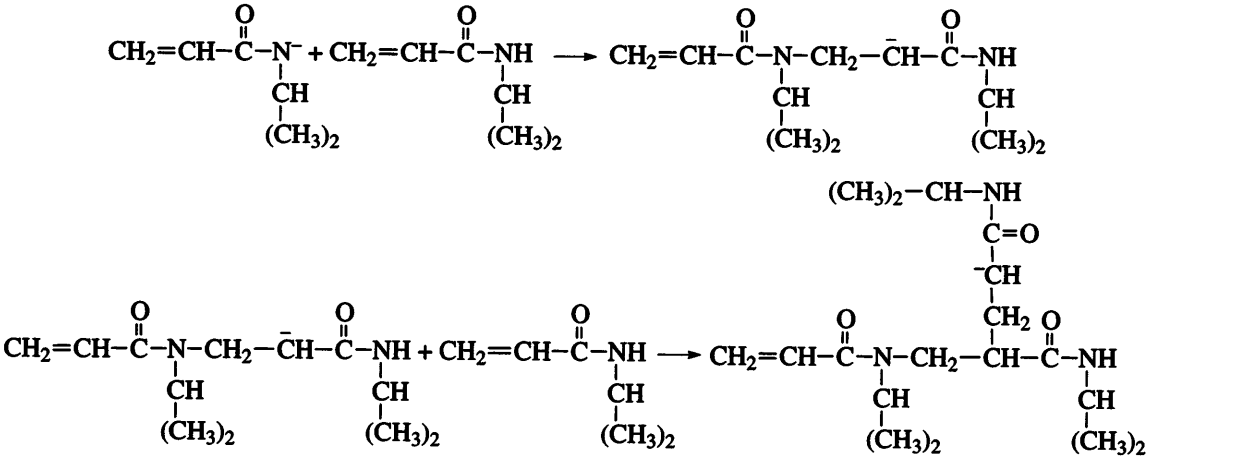


Рис. 17. Спектры ЯМР ^{1}H продуктов, образующихся в процессе анионной полимеризации ИПАА при 60°C в ТГФ. $[ИПАА]_0$: $[t\text{-BuOLi}]_0 = 10$; конверсия $\alpha = 0.2$ (*1*), 0.5 (*2*), 0.79 (*3*) и 0.96 (*4*).

Гетероцепные и карбоцепные фрагменты цепей образуются по реакциям



3.3. *Молекулярно-массовые характеристики*

Экспериментальные значения P_n продуктов анионной полимеризации линейно возрастают с конверсией α и описываются формулой (рис. 18)

$$P_n = \frac{\alpha[M]_0}{[I]_0},$$

где $[M]_0$ и $[I]_0$ – начальные мольные концентрации мономера и инициатора (*t*-BuOLi) соответственно.

Предельные значения $P_{n,\infty}$ изученных акриламидных мономеров (табл. 4) близки к расчетным значениям. Это свидетельствует о том, что растущие полимерные цепи развиваются по кинетическому закону, характерному для "живых" цепей, а сама полимеризационная система в отсутствие агентов обрыва и передачи является "живущей". Следует, однако, отметить, что при уменьшении мольной доли инициатора наблюдается некоторая тенденция к уменьшению среднечисленной ММ.

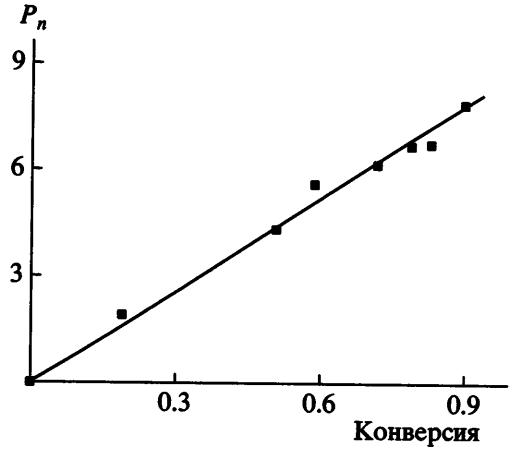


Рис. 18. Зависимость экспериментальной степени полимеризации продукта анионной полимеризации ИПАА от конверсии при 60°C. $[ИПАА]_0 : [t\text{-BuOLi}]_0 = 10$.

3.4. *Термодинамические и кинетические особенности анионной полимеризации акриламидных мономеров*

Энтальпии полимеризации изученных мономеров при анионной и радикальной полимеризации, измеренные методами изотермической калориметрии и ДСК, суммированы в табл. 5. Здесь же приведены расчетные значения энтальпий полимеризации, полученные с использованием метода инкрементов [23, 43]. В соответствии с ожидаемым, величины ΔH анионной полимеризации ниже, чем энтальпии радикальной полимеризации. Однако они существенно превышают энтальпии полимеризации, рассчитанные в предположении об образовании гетероцепных полимеров. В качественном отношении эти результаты указывают на то, что при анионной полимеризации образуются цепи, содержащие фрагменты как гетероцепной, так и карбоцепной структуры. Доли фрагментов обоих типов (табл. 5), рассчитанные с использованием аддитивного подхода [43], находятся в полном согласии со структурой мономеров. Действительно, при полимеризации акриламида образуется сополимер с ~20% карбоцепных фрагментов. В то же время введение электронодонорного алкильного заместителя в амидную группу в ИПАА, повышающего нуклеофильность промежуточно образующегося карба-

ниона при присоединении растущего амидного аниона к двойной связи мономера, приводит к формированию сополимера с содержанием карбоцепных фрагментов ~60%.

При анионной полимеризации МАА активным растущим центром является алкоксидный анион, При этом образуется сополимер, включающий ~40% карбоцепных фрагментов. Примерно такой же результат был получен при анионной полимеризации ГЭА [13, 17–20], близкого по строению к МАА.

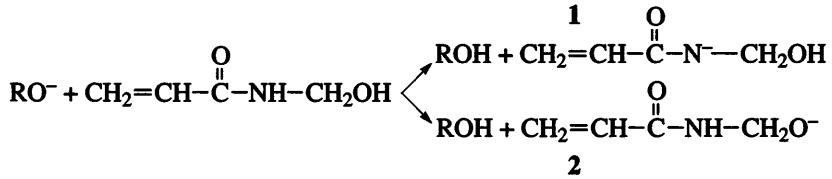
Анионная полимеризация ИПАА протекает с явно выраженным автоускорением, которое нивелируется при увеличении концентрации инициатора (рис. 19). Наблюдаемый характер кинетических кривых свидетельствует об относительно низкой скорости инициирования, но достаточной, чтобы считать, что к моменту достижения максимальной скорости весь инициатор превращается в растущие активные центры полимеризации. Как следует из данных рис. 20 [59], приведенное значение максимальной скорости полимеризации $(w/M)_{max}$ описывается выражением

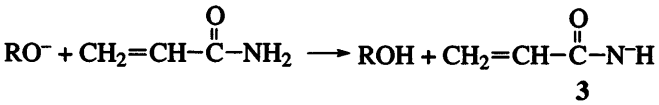
$$\left[\frac{w}{M}\right]_{max} = k_p^{эф}[t\text{-BuOLi}]_0,$$

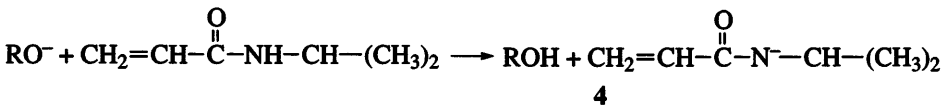
где $k_p^{эф}$ – эффективная константа скорости роста цепи. Здесь мы не конкретизируем типы действующих активных центров. Зависимости приведенной скорости полимеризации акриламида и МАА от концентрации инициатора также линейны (рис. 20). Вычисленные эффективные значения констант скорости полимеризации изученных мономеров и эффективные энергии активации процессов приведены в табл. 3. Величины констант скорости анионной полимеризации акриламидных мономеров убывают, а энергии активации возрастают в ряду МАА–акриламид–ИПАА. Такая закономерность, очевидно, объясняется строением акриламидных мономеров и соответственно строением образующихся активных центров, которые можно представить так:

Таблица 4. Среднечисленная ММ олигомеров, полученных анионной полимеризацией ИПАА, акриламида и МАА под действием *t*-BuOLi

Мономер	Расчет	Эксперимент
ИПАА	9.9	9.1
	15.0	7.6
	19.8	7.4
	30.2	7.1
	40.0	6.6
Акриламид	13.1	12.6
	23.1	21.5
	57.7	56.5
	58.4	48.5
	65.5	58.3
МАА	36.8	34.6







Для простоты записи активные центры представлены в виде свободных анионов.

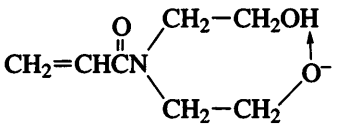
МАА содержит два типа лабильных атома водорода в гидроксильной и амидной группах и может образовывать два типа активных центров: анион с зарядом на атоме азота амидной группы (1) и алкоксианион (2). Очевидно, что вследствие значительно большей кислотности атома водорода в группе ОН по сравнению с группой

Таблица 5. Энтальпии анионной полимеризации некоторых акриламидных мономеров

Мономер	$-\Delta H_{эксп}$, кДж/моль	$-\Delta H_{расчет}$, кДж/моль (гетероцепные фрагменты)	$-\Delta H_{эксп}$, кДж/моль (карбоцепные фрагменты)	Доля гетеро- и карбоцепных фрагментов
Акриламид	36.5 ± 2.0	25.5	76.0 ± 2.5	0.78/0.22
ИПАА	52.3 ± 2.0	17.1	76.0 ± 2.5	0.40/0.60
МАА	42.5 ± 2.0	15.5	86.0 ± 2.5	0.61/0.39

NH полимеризация в основном инициируется через алкоксидный активный центр 2. При полимеризации акриламида перенос протона от амидной группы мономера происходит легче, и ведущий полимеризацию анион 3 более реакционноспособен, чем аналогичный активный центр ИПАА 4, в котором подвижный протон стерически экранирован присутствием объемной изопропильной группы.

При попытке провести анионную полимеризацию ДЭАА и ДЭМАА под действием *t*-BuOLi тепловыделения не было обнаружено вовсе, что вместе с фактом отсутствия расходования групп C=C свидетельствует о неспособности данных мономеров к анионной полимеризации. Это легко понять, если учесть очевидную стерическую недоступность промежуточно образующегося енолятного аниона, экранируемого двумя гидроксиэтильными группами в случае ДЭАА, а в случае ДЭМАА экранирование осуществляется еще и метильной группой. Более важной причиной инертности указанных мономеров является низкая реакционная способность алкоксианиона, который должен был бы играть роль растущего активного центра. Из-за образования прочного внутримолекулярного комплекса с соседней гидроксильной группой происходит практически полная дезактивация нуклеофильных свойств этого алкоксианиона:



Такой вывод подтверждается результатами ИК-спектроскопического исследования суспензии

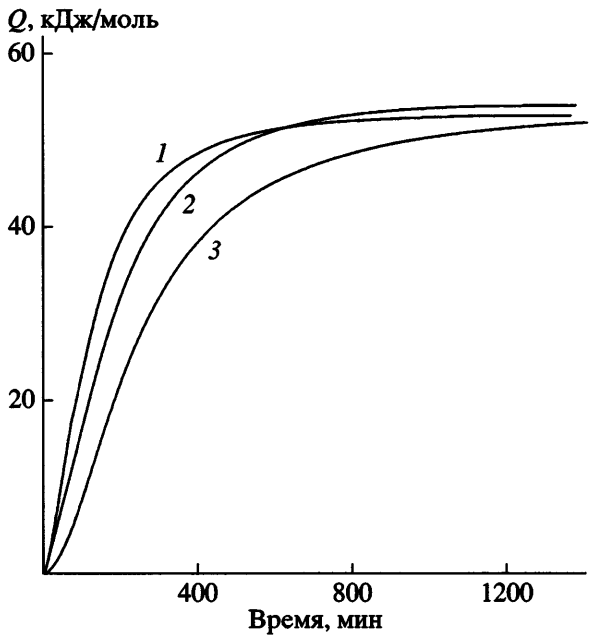


Рис. 19. Кинетические кривые анионной полимеризации ИПАА при 60°C в ТГФ при мольном соотношении $[ИПАА]_0$: $[t\text{-BuOLi}]_0$ = 10 (*1*), 20 (*2*) и 30 (*3*).

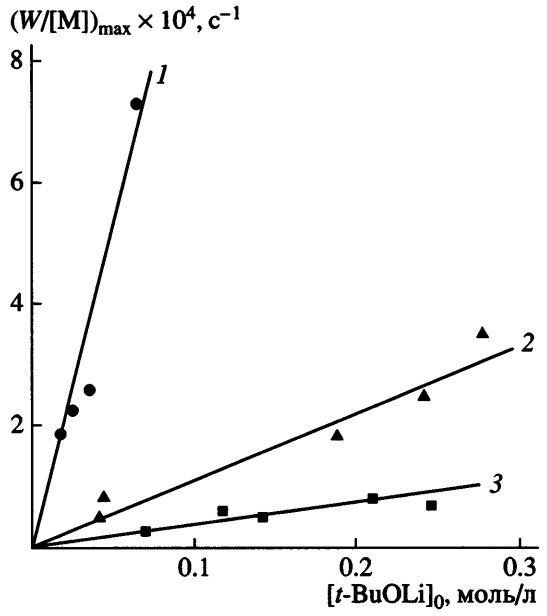


Рис. 20. Зависимость отношения приведенной максимальной скорости к максимальной концентрации мономера при анионной полимеризации МАА (*1*), акриламида (*2*) и ИПАА (*3*) от $[t\text{-BuOLi}]_0$ при 60°C.

ДЭАА + *t*-BuOLi, полученной при смешении при комнатной температуре компонентов в мольном соотношении 1 : 1. В ИК-спектре наблюдается значительное повышение фона в области 2400–2500 $см^{-1}$, свидетельствующее о присутствии в системе группировки водородных связей $-O^{-}\cdots H-O$ [61].

Из приведенных результатов следует, что продукты анионной полимеризации представляют собой сверхразветвленные полимеры, содержащие в своей структуре гетероцепные и карбоцепные фрагменты с концевыми связями C=C и амидными группами. Реакция межцепного обмена, весьма характерная для анионной полимеризации акрилатов, при анионной полимеризации акриламидных мономеров отсутствует.

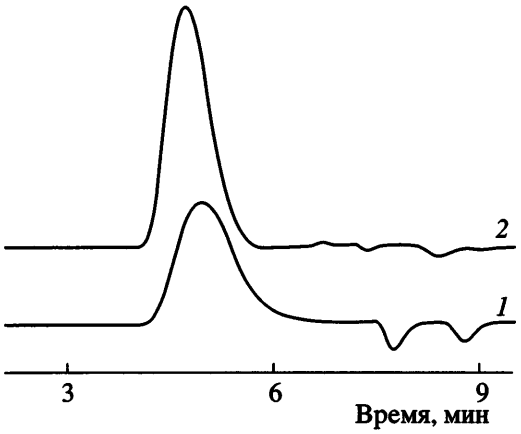


Рис. 21. Эксклюзионные хроматограммы макромономера, полученного полимеризацией КЛ при отношении [КЛ] : [ГЭМА] = 19.6 под действием дибутиллаурината олова (0.133 моль/л) при 90°C после нейтрализации и промывки водой (*1*), а также после дополнительной обработки метанолом, диэтиловым эфиром и сушки в вакууме (≤0.004 мм рт. ст.) при ≤80°C (*2*).

4. ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГАА

Анионная полимеризация ГАА сопровождается реакцией обменного взаимодействия полимерных цепей, которая приводит к образованию смеси полиэфирных цепей с различными концевыми функциональными группами: полиэфирди(мет)акрилатов, полиэфирдиолов и полиэфиров, имеющих одну концевую ненасыщенную группу и одну гидроксильную группу (макромономеров). В незначительной мере протекает также реакция макроциклизации. Таким образом, в результате образуется сложная смесь полиэфиров с разными концевыми функциональными группами. Разделение этой смеси, содержащей ценные полимерные продукты различного строения, в настоящее время представляется весьма проблематичным, главным образом по экономическим соображениям.

В то же время все молекулы, содержащие концевые гидроксильные группы, могут быть легко превращены в полиэфирди(мет)акрилаты или полиэфируретанди(мет)акрилаты с использованием хорошо известных методов уретанообразования и (мет)акрилирования. Продукты с двумя концевыми (мет)акрилатными группами, несомненно, представляют большой практический интерес для производства покрытий, конструкционных, оптических, герметизирующих и других материалов и изделий и т.п. Но прежде, чем мы перейдем к данному вопросу, рассмотрим разработанный нами альтернативный метод получения высокочистого макромономера – наиболее ценного компонента, образующегося при анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов с выходом до 50%.

4.1. Макромономеры контролируемой структуры на основе ГАА

Метод основан на близкой по механизму реакции анионно-координационной полимеризации ε-капролактона (**КЛ**) в присутствии спиртов, где роль спирта играет ГАА [62]. При этом образуются полиэфирные цепи, содержащие на концах остаток спирта и гидроксильную группу. Предполагалось, что при использовании ГАА будут возникать макромономеры с контролируемой структурой, поскольку одна гидроксильная группа в условиях анионно-координационной полимеризации КЛ рождает одну полиэфирную цепь:

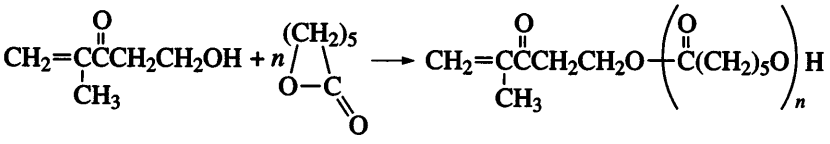


Таблица 6. Физико-химические характеристики олигомеров ОГЭА и ОГЭМА

Исходный олигомер*	P_w/P_n	Содержание олигомеров**, %				T_c, °C
		1	2	3	4	
ОГЭА-730	2.04	27.6	3.4	45.7	23.3	–46.8
ОГЭА-1860	2.00	20.9	10.4	50.3	18.4	–46.8
ОГЭМА-250	1.2	50.7	–	48.1	–	–

* Цифрами указана среднечисленная ММ.
** Обозначения олигомеров 1–4 даны в табл. 1.

Такие макромономеры могут найти широкое применение для синтеза гребнеобразных, сверхразветвленных полимеров, амфифильных статистических и блок-сополимеров с водорастворимыми виниловыми мономерами с регулируемой гидрофобностью и т.п.

Выполненное нами исследование [62] показало, что в действительности целевая реакция получения макромономера сопровождается анионной гомополимеризацией гидроксиалкилакрилата и способствует образованию всего спектра побочных продуктов. Иными словами, часть ГАА расходуется на побочные реакции и в инициировании полимеризации КЛ принимает лишь оставшаяся часть ГАА. Это приводит к завышенной ММ образовавшегося макромономера по сравнению с расчетным значением. Естественно, что роль побочных реакций падает с ростом соотношения [КЛ] : [ГЭМА].

Более того, анализ коммерческого макромономера, полученного из эквимольной смеси реагентов (фирма "Aldrich"), с помощью метода ВЭЖХ в критическом режиме [62] показал, что в действительности в нем содержится лишь около 50% целевого продукта в смеси с олигомерами с разными концевыми группами на основе ГЭМА.

К счастью, как и следовало ожидать, оказалось, что растворимость низкомолекулярных примесей и макромономера в воде и в органических растворителях существенно различается и удается получить высокочистый мономер (рис. 21).

4.2. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов

Полиэфируретанди(мет)акрилаты синтезированы взаимодействием эквифункциональных количеств диизоцианата с гидроксильными группами и продуктов анионной полимеризации ГАА [63, 64]. В табл. 6 приведены некоторые физико-химические характеристики исходных олимеров на основе ГЭА (**ОГЭА**) и ГЭМА (**ОГЭМА**), а в табл. 7 – энтальпии реакции уретанообразования и некоторые свойства ди(мет)акрилатов полиуретанэфирдиолов.

Полученные на основе ГЭА и ГЭМА соединения представляют собой кристаллические воскообразные продукты с явно выраженными двумя (на основе ГЭА) и тремя (на основе ГЭМА) температурами плавления (табл. 7). Они хорошо растворимы в ТГФ, хлористом метилене и несколько хуже в толуоле. Выход продуктов реакции практически количественный.

Олигоэфируретанди(мет)акрилаты – вязкие прозрачные жидкости светло-желтого цвета с низкой температурой стеклования – медленно кристаллизуются при стоянии при комнатной температуре. По данным термооптического метода в поляризованном свете, продукт имеет признаки ЖК-состояния. Содержание диакрилатов составляет 96%.

Сетчатые полимеры на основе полиэфирди(мет)акрилатов, полученные радикальной полимеризацией, являются эластомерами с температурой стеклования –15...–30°C.

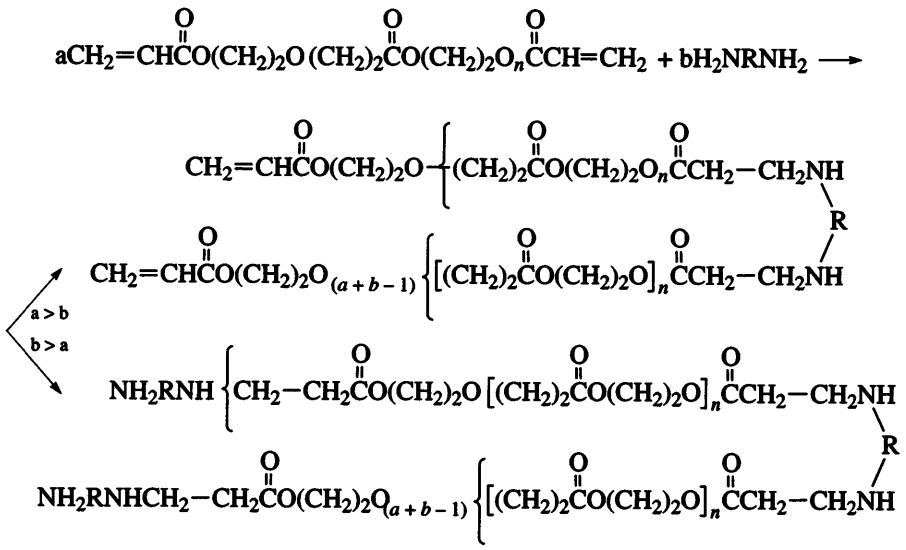
Таблица 7. Энтальпии реакции уретанообразования и некоторые свойства продуктов взаимодействия ГАА и продуктов их олигомеризации с 4,4'-дициклогексилметандиизоцианатом

Диметакрилаты полиэфирдиолов на основе	$-\Delta H$, кДж/моль	Свойства продуктов		
		M_n (эксперимент/расчет)	$T^*_{пл}$, °C	T_c, °C
ГЭА	65.2	480/494	53.6 (91.4)	–32
			69.8 (8.6)	
			57.0 (94.6)	
ГЭМА	62.0	524/522	73.0 (3.1)	–29
			85.0 (2.3)	
ОГЭА-730	50.9	1990/1720	–	36.3
ОГЭА-1860	68.4	4050/3980	–	36.8
ОГЭМА-250	58.5	570/760	–	–60

* В скобках указано содержание вещества в мас. %.

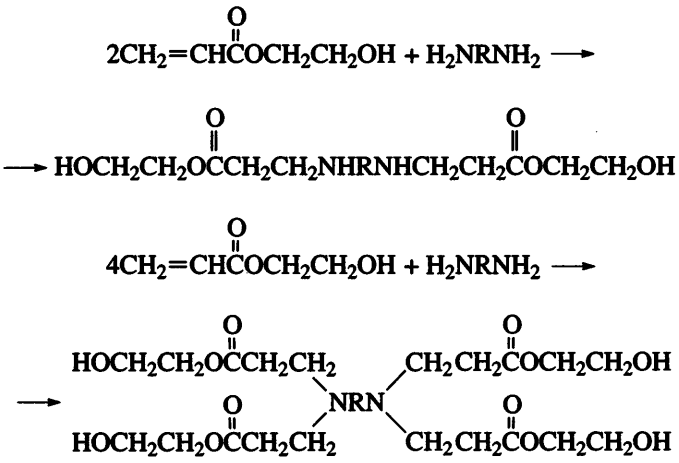
4.3. Аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов с аминами

Синтез полиэфирди(мет)акрилатов с достаточно высокой и контролируемой ММ и заданными концевыми функциональными группами осуществляли по реакции Михаэля [56, 57]. В качестве аминов были использованы первичный диамин 4,4'-диаминодициклогексил метан (**ДАДЦГМ**) и вторичный диамин – пиперазин. Синтез полимеров с различными концевыми реакционноспособными группами показан на схеме



Получаемые по этой реакции полиамины с контролируемой ММ и заданными концевыми группами могут представлять интерес как полупродукты для органического синтеза, как модификаторы вязкости разрушения и ударной вязкости хрупких полимерных матриц и компози-

тов, а также для других целей. Так, например, данная реакция может быть весьма полезна для синтеза новых алифатических диолов и тетраолов:



Хотя реакция Михаэля достаточно хорошо изучена, ее использование в полимерной химии ограничено лишь несколькими примерами. Поэтому кроме самих полимеров нас интересовали кинетические и термодинамические характеристики изученных реакций.

Предварительные исследования показали, что скорость реакции в значительной мере определяется природой используемого ненасыщенного соединения. Так, реакция ГЭА с ДАДЦГМ начинается уже при комнатной температуре очень бурно и сопровождается повышением температуры до 60–70°С. Менее интенсивно протекает реакция диуретандиакрилатов с ДАДЦГМ, а реакция с участием диуретандиметакрилатов требует нагревания. Наконец, акрилаты (нонилакрилат, метилакрилат), не содержащие в молекуле групп с подвижным атомом водорода, при умеренных температурах с аминами не реагируют вовсе. Для изучения кинетики быстропротекающих реакций была использована специально разработанная

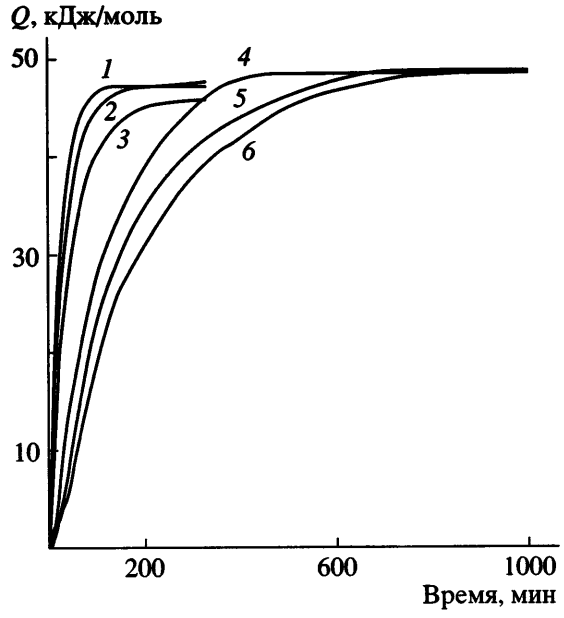


Рис. 22. Кинетические кривые взаимодействия диуретанакрилатов на основе ГЭА (*1–3*) при 40°С и ГЭМА (*4–6*) при 80°С с ДАДЦГМ при мольном соотношении акрилатных и аминогрупп 1 : 1 (*1*, *4*), 3 : 2 (*2*, *5*) и 2 : 1 (*3*, *6*).

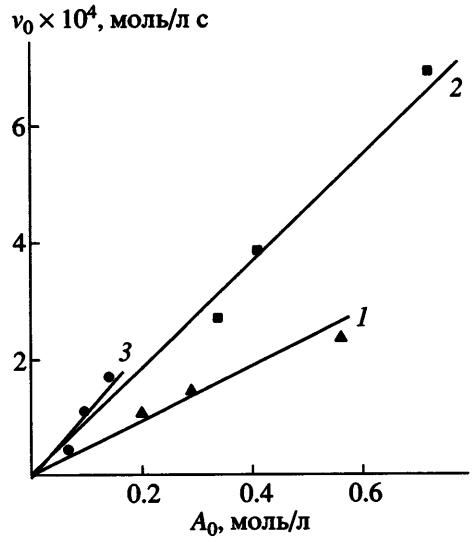


Рис. 23. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации амина при взаимодействии ГЭМА (*1*), ОГЭА (*2*) и ГЭА (*3*) с ДАДЦГМ.

Таблица 8. Кинетические параметры реакции Михаэля для некоторых систем

Система	$k \times 10^4$, л/моль с	T, °C	E, кДж/моль
Диуретанакрилат на основе ГЭА + ДАДЦГМ	3.0	40	18.4
Диуретанакрилат на основе олигомера ГЭА + ДАДЦГМ	2.3	30	33.6
Диуретанметакрилат на основе ГЭМА + ДАДЦГМ	9.5	80	40.6
Диуретанакрилат на основе ГЭА + аминопропилтриэтоксисилан	7.2	60	–

калориметрическая методика смешения предварительно термостатированных реагентов непосредственно в ячейке калориметра. Типичный вид кинетических кривых взаимодействия диакрилатов с аминами показан на рис. 22. Как и следовало ожидать, максимальная скорость реакции наблюдается при стехиометрическом соотношении реагирующих акрилатных и аминных групп. При уменьшении этого соотношения скорость реакции падает. Тепловой эффект реакции диакрилатуретана на основе ГЭМА с диамином составляет 48.0 ± 3.0 кДж/моль. Высокая скорость реакции уретанакрилатов с аминогруппой связана с наличием подвижного атома водорода в уретановом фрагменте. Действительно, при использовании диакрилата, не содержащего уретановый фрагмент, реакция не протекает вовсе (рис. 22).

Начальная скорость реакции пропорциональна концентрации амина (рис. 23).

В табл. 8 приведены кинетические параметры реакции Михаэля для некоторых исследованных систем [63].

Установлено также, что при взаимодействии первичных аминогрупп с акрилатами в реакции принимают участие также и образующиеся вторичные аминогруппы, хотя скорость их присоединения к акрилатным группам в ~1.5 раза ниже, чем первичных аминогрупп. Именно поэтому в отдельных образцах синтезированных полимеров обнаруживается нерастворимая гель-фракция. Чтобы избежать такой нежелательной реакции, применяли вторичный диамин – пиперазин.

С использованием различных полиэфирдиакрилатов по реакции Михаэля синтезированы аддукты на основе ди(мет)акрилатов полиэфирдиолов и полиуретанэфирдиолов с аминами с ММ до 20000 и T_c –46...–49°C [63]. Температура стеклования аддуктов может быть значительно увеличена превращением всех или части аминогрупп в четвертичные аммониевые соли.

4.4. Ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами как модификаторы полимерных матриц для высокопрочных композитов

4.4.1. Модификация эпоксидных полимерных матриц. Эпоксиаминные полимерные матрицы широко применяются для получения высокопрочных и теплостойких конструкционных стекло- и углепластиков, используемых при создании аэрокосмических высокоскоростных летательных аппаратов, конструкционных клеев, изделий электронной техники и т.п. Однако им присущи следующие недостатки: высокая хрупкость, низкая вязкость разрушения и низкая стойкость к ударным нагрузкам, которые ограничивают области их применения. Синтезированные нами ди(мет)акрилаты полиэфирдиолов и их аддукты с аминами оказались достаточно эффективными модификаторами эпоксиаминных полимерных матриц (табл. 9–11).

Как следует из полученных данных (табл. 9), с повышением концентрации модификатора до 20 мас. % модуль упругости и разрушающее напряжение при растяжении материала не снижаются. Ударная вязкость при этом возрастает на 30–40%, а вязкость разрушения практически не изменяется. Все исследованные полиэфирдиакрилаты (**ПЭДА**) оказывают пластифицирующее действие, снижая температуру стеклования полимеров на 30–50°C, причем, как и следовало ожидать, максимальный пластифицирующий эффект проявляется при добавке наиболее низкомолекулярного ПЭДА.

Таблица 9. Физико-механические характеристики полимерной матрицы на основе диглицидилового эфира бисфенола А и ДАДЦГМ с добавками диакрилатов ПЭДА

ПЭДА*, мас. %	E_p, ГПа	σ_p, МПа	ε_p, %	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	T_c, °С
0	1.6 ± 0.1	72 ± 14	4.8 ± 1.4	19.9 ± 4.5	0.9 ± 0.1	155
5 (800)*	1.7 ± 0.2	73 ± 8	4.4 ± 0.5	25.5 ± 4.0	1.0 ± 0.2	116
10 (800)	1.7 ± 0.1	79 ± 1	5.0 ± 0.4	26.6 ± 5.6	1.1 ± 0.1	100
15 (800)	2.2 ± 0.2	80 ± 1	3.8 ± 0.1	28.2 ± 4.9	1.1 ± 0.2	95
20 (800)	2.0 ± 0.5	83 ± 9	4.4 ± 0.7	30.0 ± 2.7	1.2 ± 0.1	87
5 (1700)	1.7 ± 0.1	79 ± 17	4.4 ± 1.6	27.1 ± 5.3	1.2 ± 0.2	131
10 (1700)	1.8 ± 0.3	79 ± 16	4.7 ± 0.8	27.0 ± 7.0	1.0 ± 0.1	124
15 (1700)	2.0 ± 0.4	78 ± 19	4.1 ± 0.6	26.7 ± 2.6	1.1 ± 0.3	102
19 (1700)	–	–	–	27.8 ± 3.6	1.2 ± 0.1	99
5 (3400)	1.0 ± 0.1	65 ± 10	6.7 ± 1.0	23.0 ± 2.6	0.89 ± 0.01	140
10 (3400)	1.0 ± 0.3	61 ± 11	7.5 ± 1.4	25.3 ± 2.3	1.1 ± 0.04	131
15 (3400)	1.0 ± 0.1	64 ± 5	8.5 ± 0.9	27.8 ± 3.6	1.0 ± 0.04	125
19 (3400)	1.0 ± 0.1	63 ± 2	9.4 ± 0.5	29.0 ± 4.5	0.95 ± 0.02	122

Примечание. E_p, σ_p и ε_p – модуль упругости, напряжение и деформация при разрыве при растяжении, a – удельная ударная вязкость и K_{1c} – вязкость разрушения.
* В скобках дана среднечисленная молекулярная масса модифицирующей добавки.

Таблица 10. Физико-механические характеристики полимерной матрицы на основе диглицидилового эфира бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметана с добавками 10% аддукта на основе ПЭДА-3400 + ДАДЦГМ

Аддукт	E_p, ГПа	ε_p, %	σ_p, МПа	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	T_c, °С
Без аддукта	1.2 ± 0.2	5 ± 1.4	56 ± 5.3	16.5 ± 4.4	1.0 ± 0.1	161
1 : 2*	1.8 ± 0.2	3.6 ± 0.5	56 ± 6.7	27.4 ± 6.6	1.1 ± 0.2	136
1 : 1*	2.1 ± 0.2	3.2 ± 0.3	61 ± 7.0	29.3 ± 4.7	0.9 ± 0.1	134
1.05 : 1*	1.8 ± 0.3	3.4 ± 0.9	55 ± 13	25.5 ± 5.0	1.0 ± 0.1	130

* Соотношение функциональных групп реагентов при синтезе аддукта.

Таблица 11. Физико-механические характеристики системы ДГЭБА–4,4'-диаминодифенилметан–ПЭДА-4250

ПЭДА, мас. %	E_p, ГПа	σ_p, МПа	ε_p, %	a, кДж/м^2	K_{1c}, МПа м$^{1/2}$	T_c, °С
0	1.2 ± 0.2	55.6 ± 5.3	5.0 ± 1.4	16.5 ± 4.4	1.1	161
5	1.1 ± 0.1	65.4 ± 3.3	6.1 ± 0.2	25.8 ± 3.0	1.1	134
10	1.0 ± 0.1	64.0 ± 19.4	7.5 ± 2.0	35.2 ± 3.3	0.9	131
15	1.2 ± 0.1	79.9 ± 13.6	7.1 ± 1.5	29.3 ± 4.2	1.0	98
20	1.1 ± 0.1	65.2 ± 14.2	6.7 ± 1.8	28.4 ± 5.3	0.9	70

Аналогично ведут себя и аддукты ПЭДА-3400 и ДАДЦГМ при разных соотношениях акрилатных и аминогрупп (табл. 10). Наблюдается устойчивый модифицирующий эффект. В обеих сериях опытов (табл. 9 и 10) выделения добавки в отдельную фазу не происходило.

В следующей серии опытов (табл. 11) чтобы индуцировать фазовый распад в ходе отверждения и усилить модифицирующий эффект, был взят ПЭДА-А с более высокой ММ, а также добавлен 1% пероксида бензоила (ПЭДА-Б) и изменен температурный режим отверждения. На первой низкотемпературной стадии протекала главным образом радикальная полимеризация ПЭДА. С повышением температуры начиналось отверждение эпоксидных групп. При этом ожидалось фазовое разделение первоначально возникающей сетки, индуцированной радикальной поли-

меризацией, с образованием структуры типа взаимопроникающих сеток. Такой подход обеспечил более чем трехкратное повышение ударной вязкости при содержании модификатора 5 мас. % и сохранении или даже некотором увеличении других механических характеристик. Как и ожидалось, уменьшилась также депрессия температуры стеклования при модифицировании.

На рис. 24 приведены результаты по модификации другой эпоксидной композиции, отверждаемой по катионному механизму. Явно выраженный положительный модифицирующий эффект сочетается в этом случае с тем фактом, что добавка модификатора служит также в качестве активного разбавителя высоковязкой исходной системы.

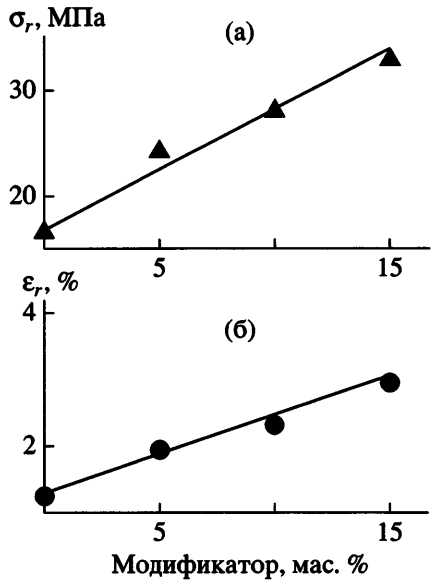


Рис. 24. Зависимость напряжения (а) и деформации растяжения при разрыве (б) от содержания модификатора.

4.4.2. Модификация высоконаполненных полимерных материалов. Полимерные материалы типа "Кориан" представляют собой высоконаполненные композиты на основе гидроокиси алюминия с полиметилметакрилатной полимерной матрицей. Основной недостаток материалов такого типа заключается в повышенной хрупкости из-за недостаточного взаимодействия малополярной полимерной матрицы с высокополярным наполнителем на границе раздела фаз. Один из очевидных путей устранения этого недостатка заключается в использовании макромолекул, имеющих в качестве одной концевой группы высокополярную функциональную группу, которая могла бы обеспечить хорошее межмолекулярное взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами наполнителя. В качестве второй группы такая добавка должна содержать метакрилатную группу, способную вступать в реакцию сополимеризации с ММА, т.е. по существу эта добавка играет роль аппрета (рис. 25).

Полученные нами результаты показывают, что особенно чувствительна к введению добавок модификаторов ударная вязкость композита. Данная величина с отдельными модификаторами может быть повышена в 1.5 раза. При этом остальные свойства композита практически не меняются. Следует учесть также, что максимальное количество добавки, которое использовали в экспериментах, составляло 10% в расчете на органическую часть композита или 4% на весь композит.

4.5. Новое поколение полимерных электролитов для литиевых батарей и аккумуляторов

Предложены и разработаны новые гель-электролиты для литиевых источников тока на основе диакрилатов полиэфирдиолов – продуктов анионной полимеризации ГЭА. Ранее был показан положительный эффект добавки краун-эфиров на электрохимические характеристики полимерных гель-электролитов на основе полиэтиленоксида и других полимерных электролитов [65, 66]. Добавки краун-эфиров ускоряют перенос катиона лития как в объеме электролита, так и на границе с электродом. Однако практическое использование этого подхода вызывает значительные трудности не только из-за экономических соображений, но и вследствие повышенной пожароопасности и ограниченного температурного диапазона действия получаемых источников тока.

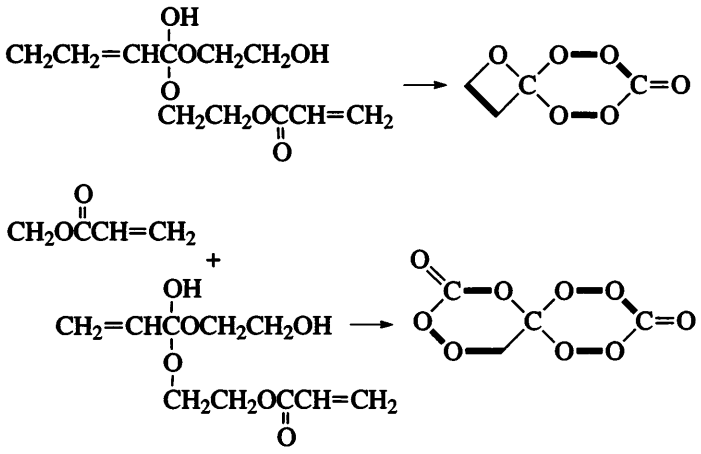
Использование диакрилатов полиэфирдиолов, содержащих в своем составе до 10% циклических крауноподобных эфиров, образующихся непосредственно в ходе анионной полимеризации ГЭА, позволило создать дешевый, высокопроводящий, технологичный, малогорючий гель-электролит нового поколения. Разработанные гель-

Рис. 25. Схема, иллюстрирующая механизм модификации материалов типа "Кориан".

электролиты способны сохранять высокие эксплуатационные электрохимические характеристики не только в объеме, но и на границе с электродом в широком температурном диапазоне (–24...+50°C) [67–69]. Проводимые в настоящее время длительные испытания дадут возможность оценить одну из важнейших характеристик литий-полимерных аккумуляторов – возможное количество зарядно-разрядных циклов. Предварительные испытания показали, что по сравнению с другими полимерными электролитами разработанные системы обеспечивают высокую обратимость электродной реакции на литиевом электроде (наименьшее сопротивление переноса заряда 20 Ом см^2) [67].

4.6. Другие возможные пути применения продуктов анионной и радикальной полимеризации акриловых мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода

4.6.1. Краунподобные макроциклы. Мы уже упоминали об образовании макроциклов при полимеризации ГАА. Строение этих макроциклов пока окончательно не установлено. Они могут иметь характер моноциклов, как было указано ранее, или бициклических соединений. Схемы, иллюстрирующие механизмы образования краунподобных бициклических макроциклов при анионной полимеризации ГАА, приведены ниже.



(— = CH_2CH_2).

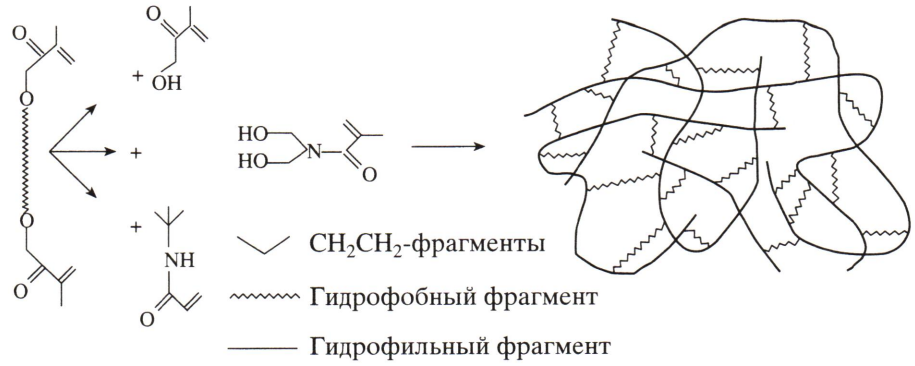


Рис. 26. Схема, иллюстрирующая синтез амфифильных сополимерных сеток на основе полиэфирди(мет)акрилатов и водорастворимых виниловых мономеров.

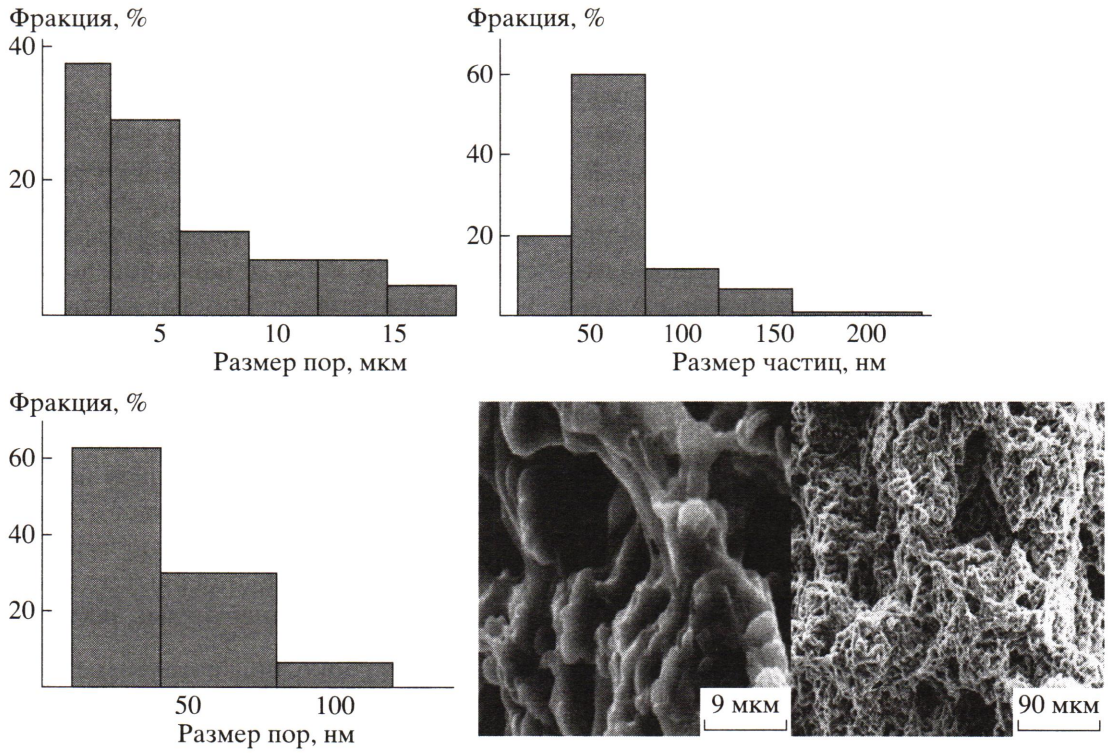


Рис. 27. Структура ω-полимера на основе ГЭА, полученная с использованием методов просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Нами проведено исследование по выделению и идентификации краунподобных макроциклов из продуктов анионной полимеризации ГАА. Макроциклы были выделены путем их экстракции из предварительно сшитого полимера, полученного радикальной полимеризацией продуктов анионной полимеризации ГЭА. Разработанный способ концентрирования и выделения указанных продуктов может представлять самостоятельный практический интерес как новый способ получения краунподобных макроциклов.

4.6.2. Амфифильные сетчатые сополимеры. Синтезированные нами полиэфирди(мет)акрилаты могут быть использованы для получения гидрофобных блоков амфифильных сополимерных сеток, а новые водорастворимые акриламидные мономеры – в качестве гидрофильных бло-

ков подобных сополимерных сетчатых полимеров (рис. 26).

4.6.3. Новые адсорбенты и катализаторы. Проведенные исследования механизма ω-полимеризации гидроксиалкилакрилатов [4, 5] и морфологии образующихся ω-полимеров [6] показали, что последние обладают нанопористой структурой фрактального типа с сообщающимися порами (рис. 27). Это дает основание полагать, что на их основе могут быть разработаны эффективные сорбенты и иммобилизованные катализаторы [70].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анионная полимеризация производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих группы с подвижным атомом водорода, протекает с формированием множественных активных центров с разной реакционной способностью. Это различие связано не только с образованием карбо- и гетероанионов (алкоксидных и амидных), но и тем фактом, что эти анионы дают меж- и внутримолекулярные комплексы с водородной связью, приводящие к полной инертности ГАА в анионной полимеризации.

Анионная полимеризация производных акриловой и метакриловой кислот, содержащих группы с подвижным атомом водорода, является одним из тех редких примеров в полимерной химии, когда образуется сополимер на основе одного и того же мономера. Интенсивность этой реакции и соответственно состав сополимера определяются подвижностью атома водорода в мономере. Чем ниже кислотность группы, содержащей подвижный атом водорода, тем меньше вклад передачи цепи и соответственно меньше гетероцепных фрагментов в сополимере.

С кинетической точки зрения полимеризационные системы при анионной полимеризации рассматриваемых мономеров характеризуются "живущим" характером. В отсутствие специально введенных агентов обрыва цепей эти системы сохраняют квазиживущий характер, в которых каждая "мертвая" макромолекула, содержащая группу с подвижным атомом водорода, может быть "оживлена".

Наконец, особенностью рассмотренных систем является принципиальная возможность протекания реакций межцепного обмена, зависящая от легкости расщепления группы, несущей подвижный атом водорода, под действием нуклеофильных реагентов. Эти реакции легко протекают при анионной полимеризации ГАА, но не имеют места при полимеризации акриламидных мономеров.

Детальное исследование кинетики и механизма анионной полимеризации мономеров, содержащих группы с подвижным атомом водорода, и структуры полимеров позволило найти ряд перспективных путей использования полученных продуктов с различной молекулярной архитектурой, в том числе: как интересных полупродуктов в органическом синтезе, как эффективных модификаторов при создании высокопрочных композиционных материалов. Кроме того, продукты анионной полимеризации ГАА могут быть использованы в качестве сополимеров с регулируемым гидрофильно-липофильным балансом, которые могут найти широкое применение в процессах создания неорганических наночастиц и нанокомпозитов с контролируемыми характеристиками. Сам процесс анионной полимеризации ГАА может быть использован как новый простой и дешевый способ получения краунподобных макроциклов, а процесс радикальной полимеризации ГАА в режиме ω-полимеризации – для получения пористых наносорбентов. Наконец, полиэфирдиакрилаты, полученные на основе продуктов анионной полимеризации ГАА, являются высокоэффективными связующими для создания нового поколения полимерных гель-электролитов и электродов для литиевых аккумуляторов.

Автор глубоко признателен всем друзьям и коллегам, внесшим свой вклад в выполнение данной работы. Автор также благодарен Э.Ф. Олейнику и Р.П. Тигеру за ценные советы при чтении рукописи, а Н.Ф. Суркову – за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matlack A.S.* Pat. US 2672480. 1954.
2. *Breslow D.S., Hulse G.E., Matlack A.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 14. P. 3760.
3. *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.

4. *Розенберг Б.А., Джавадян Э.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1982.

5. *Розенберг Б.А., Джавадян Э.А., Кузина С.И., Михайлов А.И.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1973.

6. *Rozenberg B.A., Chalykh A.E.* // Macromol. Symp. 2005. V. 227. P. 373.

7. *Laschewsky A., Rekaý E.D., Wischerhoff E.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 2. P. 276.

8. *Jones G.D.* Pat. US 2593888. 1952.

9. *Jones G.D.* Pat. US 2508717. 1950.

10. *Gunderson L.O., Grove M., Kerst H.* Pat. US 3285886. 1966.

11. *Strohalm A., Kopeček J.* // Angew. Makromol. Chem. 1978. B. 70. № 1. S. 109.

12. *Mohamed M.M., Abd El-Hai F.* // J. Molec. Catalysis. A. 2004. V. 211. № 2. P. 199.

13. *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.

14. *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.

15. *Rozenberg B.A.* //Proc. Eur. Polymer Federation Congress. CD-ROM. Eindhoven, The Netherlands, 2001. P. CL–3.

16. *Rozenberg B.A.* // Prepr. IUPAC Polymer Conference on the Mission and Challenges of Polymer Science and Technology. Kyoto, Japan, 2002. P. 325.

17. *Rozenberg B.A.* // Int. J. Plastics Technol. 2003. Т. 6. № 1. P. 17.

18. *Rozenberg B.A.* // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 443.

19. *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.

20. *Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 185.

21. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // React. Funct. Polym. 1999. V. 40. № 2. P. 115.

22. *Zune C., Jerome R.* // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 5. P. 631.

23. *Rozenberg B.A.* // Designed Monomers and Polymers. 2004. V. 7. № 1–2. P. 135.

24. *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. С. 405.

25. *Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А.* Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.

26. *Tsunetsugu T., Matsuo T., Furukawa J.* // Makromol. Chem. 1967. B. 107. № 2. S. 222.

27. *Wexler H.* // Makromol. Chem. 1968. V. 115. № 2. S. 262.

28. *Guaita M., Camino G., Trossarelli L.* // Makromol. Chem. 1970. B. 131. № 2. S. 309.

29. *Iwamura T., Tomita I., Suzuki M., Endo T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 9. P. 1491.

30. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y.* // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 256.

31. *Yamada Y., Matsushita T., Otsu T.* // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1976. V. 14. № 5. P. 277.

32. *Saegusa T., Kobayashi S., Kimura Y.* // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 950.

33. *Kobayashi S., Kadokawa J., Yen I.-F., Uyama H., Shoda S.* // Macromolecules. 1992. V. 5. № 24. P. 6690.

34. *Kadokawa J., Kaneko Y., Yamada S., Ikuma K., Tagaya H., Chiba K.* // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. № 7. P. 362.

35. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С.* // Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.

36. *Энтелис С.Г., Евреинов В.В., Кузаев А.И.* Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.

37. *Entelis S.G., Evreinov V.V., Gorshkov A.V.* // Adv. Polym. Sci. 1987. V. 76. P. 129.

38. *Berek D.* // Macromol. Symp. 1996. V. 10. P. 33.

39. *Эстрина Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 207.

40. *Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.

41. *Rozenberg B.A., Estrin Ya.I., Estrina G.A.* // Int. J. Polym. Analysis Characterization. 2004. V. 9. № 4. P. 197.

42. *Estrin Ya.I., Estrina G.A., Komarov B.A., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Poly-

mers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 274.

43. *Аскадский А.А., Кондращенко В.И.* Компьютерное материаловедение полимеров. М.: Научный мир, 1999.

44. *Zaldivar D., Peniche C., Bulay A., San Roman J.* // Polym. Degrad. Stab. 1993. V. 40. № 3. P. 625.

45. *Frechet J.M.J., Henmi M., Gitsov I., Aoshima S., Leduk M.R., Grubbs R.B.* // Science. 1995. V. 269. P. 1080.

46. *Litvinenko G.I., Simon P.F.W., Muller A.H.E.* // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 2418.

47. *Bender M.L.* // Chem. Rev. 1960. V. 60. P. 53.

48. *Becker Heinz G.O.* // Einfunrung in die Elektrontheorie Organishe-Chemisher Reactionen. Berlin: Ver Deutscher Verlag Der Wissenschaften, 1974.

49. *Розенберг Б.А., Иржак В.И., Комаров Б.А., Эстрина Г.А.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 403.

50. *Rozenberg B.A.* // Polym. Bull. 2007. V. 58. № 1. P. 127.

51. *Zundel T., Jerome R., Teyssie Ph.* // Polymer. 2002. V. 43. № 25. P. 7179.

52. *Lijima M., Nagasaki Y., Kato M., Kataoka K.* // Polymer. 1997. V. 38. № 5. P. 1197.

53. *Korytkovska A., Barszczewska-Rybarek I., Gibas M.* // Designed Monomers and Polymers. 2001. V. 4. № 1. P. 27.

54. *Gibas M., Korytkovska-Walach A.* // Polymer. 2003. V. 44. № 14. P. 3811.

55. *Зуев М.Б., Розенберг Б.А.* // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).

56. *Ласло П.* Логика органического синтеза. М.: Мир, 2001. Т. 1.

57. *Patai S., Rappoport Z.* The Chemistry of Alkenes / Ed. by Patai S. New York: Wiley, 1964.

58. *Эстрин Я.И., Розенберг Б.А., Комратова В.В., Эстрина Г.А., Лодыгина В.П., Бойко Г.Н.* // Изв. РАН. Сер. хим. (в печати).

59. *Гурьева Л.Л., Ткачук А.И., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Сурков Н.Ф., Сулименков И.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. (в печати).

60. *Freitag R., Baltes T., Eggert M.* // J. Polym. Sci, Polym. Chem. 1994. V. 32. № 16. P. 3019.

61. *Hadzy D., Bratos S.* // The Hydrogen Bond. Recent Developments in Theory and Experiments / Ed. by Schuster P., Zundel G., Sandorfy C. Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland Publ. Co, 1976. V. 2. P. 565.

62. *Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Эстрина Г.А., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 3. С. 405.

63. *Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Сурков Н.Ф., Эстрина Г.А., Эстрин Я.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 952.

64. *Bogdanova L.M., Gur'eva L.L., Dzhavadyan E.A., Estrina G.A., Estrin Ya.I., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 284.

65. *Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Оболонкова Е.С., Пономаренко А.Т., Котова А.В., Матвеева И.А., Западинский Б.И.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 8. С. 1292.

66. *Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н.* // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 646.

67. *Efimov O.N., Yarmolenko O.V., Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Rozenberg B.A.* // Proc. 7 Int. ISTC Seminar "Scientific Advances in Chemistry: Heterocycles, Catalysis and Polymers as Driving Forces". Ekaterinburg, Russia, 2004. P. 202.

68. *Баскакова Ю.В., Ярмоленко О.В., Ефимов О.Н., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А.* // Сб. докл. VI Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики". Саратов, 2005. С. 35.

69. *Efimov O.N., Rozenberg B.A., Yarmolenko O.V., Baskakov Yu.V.* // Proc. Int. conf. "Electrochem-2004." Leicester, UK, 2004. P. 37.

70. *Rozenberg B.A.* // Proc. ICCE-11. Eleventh Annual International Conference on Composites/Nano Engineering. Hilton Head Island, South Carolina, USA, 2004. Paper 623.

Macromolecular Design with the Use of Acrylic Monomers Containing Groups with a Mobile Hydrogen Atom

B. A. Rozenberg

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia
e-mail: rozen@icp.ac.ru

Abstract—The review covers the experimental and theoretical studies devoted to the anionic polymerization of ester and amides of acrylic and methacrylic acids containing groups with the mobile hydrogen atom. Within the framework of ideas concerning the kinetics and mechanism of the processes of interest and the structure of polymerization products, directions of the practical application of the polymers with diverse molecular architectures are discussed. A new family of water-soluble acrylamide monomers and of the products of their free-radical polymerization is synthesized and characterized.