

УДК 541.64

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© 1992 г. Асадов З.Г., Алиев В.С.

Приведен обзор научно-технической и патентной литературы по получению оксиалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот каталитическим взаимодействием этих кислот с алкиленоксидами, по радикальной (со)полимеризации синтезированных мономерных эфиров, а также химической модификации продуктов (со)полимеризации. Описываются разнообразные физико-химические свойства (со)полимеров на основе оксиалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. Указаны основные направления и перспективы применения полученных высокомолекулярных продуктов в различных отраслях народного хозяйства.

Библиография – 158 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение.....	1002
II. Получение оксиалкиловых эфиров (мет)акриловой кислоты взаимодействием мономерной кислоты с алкиленоксидами.....	1003
III. Полимеризация оксиалкиловых эфиров (М)АК.....	1004
IV. Сополимеризация оксиалкиловых эфиров (М)АК.....	1007
V. Химическая модификация (со)полимеров оксиалкиловых эфиров (М)АК.....	1012
VI. Свойства и применение (со)полимеров оксиалкиловых эфиров (М)АК.....	1014

I. ВВЕДЕНИЕ

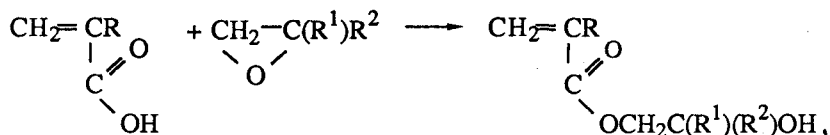
Водорастворимые и гидрофильные полимеры и сополимеры – ценные продукты, обладающие своеобразными физико-химическими характеристиками. Особенностью данных соединений является наличие в составе их макромолекул определенных функциональных групп – гидроксильных, карбоксильных, карбоксилатных, оксиалкильных, сульфо- и других групп. Соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в макроцепи обуславливает степень водорастворимости и гидрофильности полимеров и сополимеров. Здесь необходимо иметь в виду и возможность меж- и внутрицепных химических связей (так называемых сшивок), которые образуются в процессе синтеза макромолекулярных соединений или вводятся в состав конечного продукта целенаправленно и вносят существенные коррективы в его физико-химические свойства, в том числе изменяют растворимость. Эти моменты необходимо учитывать при выборе подходов к получению полимеров и сополимеров, использующихся для создания различных материалов с заданным диапазоном физико-химических свойств.

Водорастворимые и гидрофильные полимеры и сополимеры широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и науке.

II. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (МЕТ)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ МОНОМЕРНОЙ КИСЛОТЫ С АЛКИЛЕНОКСИДАМИ

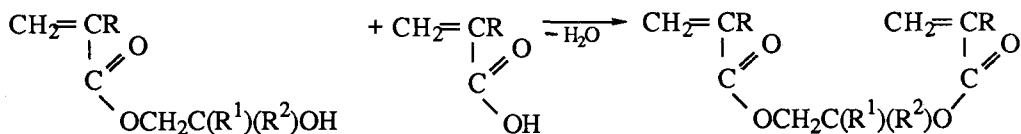
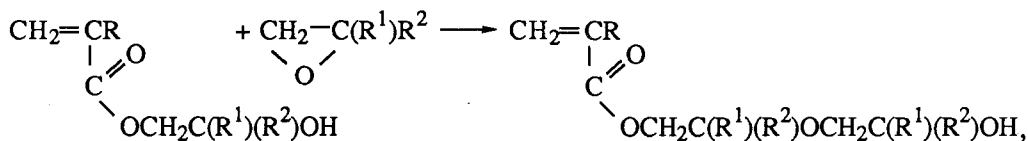
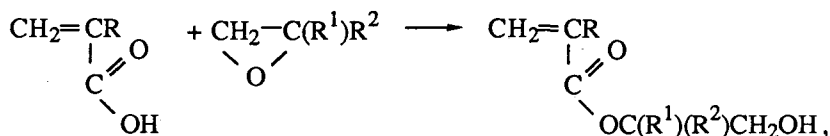
Реакция оксиалкилирования акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) имеет большое прикладное значение ввиду того, что конечные продукты этой реакции – ненасыщенные эфиры гликолей – являются ценными мономерами, на основе которых можно получать полимерные материалы с комплексом разнообразных свойств.

Присоединение алкиленоксида (АО) к АК и МАК, приводящее к зарождению гидроксисалкильной группы, происходит по схеме:



где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$, $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3$.

Кроме образования моноэфира гликолей теоретически возможны и следующие реакции:



Вероятность каждой из этих реакций определяется условиями эксперимента (мольное соотношение и концентрации реагентов, температура, природа реакционной среды и т.д.).

Присоединение АО к (М)АК в присутствии катализатора наблюдается при температурах ниже 100°C . В качестве катализаторов предложены неорганические и органические соединения различных классов. Масса катализаторов составляет от 0,1 до 10% массы мономерной кислоты.

Из неорганических соединений можно указать на соединения трехвалентного железа: алкоголяты (триэтилат, три- δ -хлорбутилат) и соли с карбоновыми кислотами (триацетат железа) [1], ацетилацетонат и этилацетоацетат [2], (мет)акрилат [3], галогениды железа, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [4, 5]. При этом в качестве промотора используют соединения ртути, хрома, меди и иода. Ингибитором полимеризации является гидрохинон. С целью предотвращения образования хинона добавляют соединения щелочных или щелочноземельных металлов, четвертичные аммониевые основания, амины, пиридин и их соли. Выход мономерных эфиров превышает 90%, чистота 94–99%. Содержание непрореагировавшей мономерной кислоты 0,2 мас.%. Оксиалкиловые эфиры (М)АК получают в присутствии и других соединений трехвалентного железа [6–10], например гидроксида [9], солей с ароматическими карбоновыми кислотами [10]. В последнем случае образуется небольшое количество сложных диэфиров и диалкиленгликольмоно(мет)акрилатов.

В качестве катализатора реакции оксиалкилирования М(АК) можно применять AlCl_3 [11–16]; SnCl_4 и BF_3 непригодны для этой цели, так как вызывают

полимеризацию непредельной кислоты даже в присутствии ингибитора [11]. Предложено также применение ряда соединений трехвалентного хрома (простых солей с жирными кислотами C_1-C_{36} , карбоциклическими кислотами, координационных соединений с жирными, ароматическими и *о*-оксикислотами) [17, 18]. При замене хрома на марганец и ванадий катализатор становится неэффективным. Рекомендуются также галогениды [19, 20] и соли ненасыщенных жирных кислот Cr^{3+} [19], а также Cr_2O_3 [19] и (мет)акрилат оксихлорида Cr^{3+} [21] (содержание диэфиров в продукте 0,09%).

Гидроксикарил (мет)акрилаты [ГОА(М)А] можно получать взаимодействием (М)АК с АО в присутствии LiOH или $LiOH \cdot H_2O$ [22], LiCl [23], (мет)акрилата лития [24]. Интересно, что ГОАМА образуется с участием метакрилата калия, однако акрилат калия не проявляет каталитического действия при получении ГОАА [25]. Известно также об использовании хлоридов, алкоксидов, внутрикислотных соединений четырехвалентных титана и цинка, продуктов их частичного гидролиза [26], а также соединений ванадия, таких как VCl_3 , VCl_4 , $VOCl$, $VOCl_3$, $V_2(SO_4)_3$, ванадилсульфат, ванадилацетилацетонат [27] (побочные продукты – диэфиры – практически не образуются) и свободного иода [28].

Этерификацию (М)АК АО C_2-C_4 можно осуществлять под воздействием как анионообменной смолы, содержащей группы четвертичного аммония $[CH_2N^+(CH_3)_2C_2H_4OH]X^-$, где X^- – одновалентный анион, например смолы Дауэкс – сополимера стирола с 8% дивинилбензола [29–31] (содержание в продукте дигликолевого эфира 0,62%, гликолевого диэфира 1,49% и исходной кислоты 0,87%), так и катионообменной смолы сульфокислотного типа с производным анилина [32].

Оксиалкилирование (М)АК возможно также в присутствии органических оснований: трифенилфосфина, трибутилфосфина, триэтилфосфита [33] (в конечном продукте ди(мет)акрилаты отсутствуют), циклических и ациклических соединений, содержащих парамагнитную нитроксильную группу и служащих одновременно ингибитором полимеризации [34], амидов карбоновых кислот [35], триалкиламинов и диалкиланилинов [36–43], вторичных алифатических аминов [37] (в продуктах содержание диэфиров достигает 0,7%) аминных и аммониевой солей АК [38], пиридина и алкилпиридинов [42, 44, 45] и их солей с органическими или минеральными кислотами [43, 44], четвертичных солей пиридина типа N-этилпиридинийбромида [46] (в продукте отсутствуют заметные количества диэфиров), N-(карбамоилоксиалкил)пиридиний-галогенида или аналогичных солей других гетероциклических азотистых соединений [47] (отмечены высокая чистота продуктов и отсутствие побочных соединений).

Полученные оксиалкиловые эфиры (М)АК очищают ректификацией [48], при этом для предотвращения образования диэфиров можно добавлять полиалкиленгликоли формулы $HO[CH_2CH(R)O]_nH$ ($R = H, CH_3, n = 3-20$) [49, 50], или перегонкой в присутствии ингибиторов полимеризации (например, гидрохинона) и различных оснований – щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и его производных, аминов или пиридинов [51], гидразингидрата или β -гидроксиэтилгидразина [52]. Для предотвращения полимеризации ГОА(М)А при дистилляции в паровую смесь можно вводить жидкий акрилат [53]. Известен способ стабилизации оксиалкиловых эфиров АК добавлением нитрозодифениламина с целью предотвращения их полимеризации в процессе производства, транспортировки и хранения [54].

III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (М)АК

Имеющиеся публикации по полимеризации оксиалкиловых эфиров (М)АК в основном посвящены процессам получения полимеров 2-гидроксиэтилметакрилата (2-ГОЭМА), например работы Лаврова и соавт. [55–58].

Радикальную полимеризацию 2-ГОЭМА можно осуществлять в массе, растворе и эмульсии (в среде органических растворителей и воды). Для получения растворимых полимеров применяют ряд способов. Например, из водного раствора мономера удаляют примеси диметакрилатов их экстракцией органическим растворителем,

предпочтительно гексаном, гептаном, толуолом. Полимеризацию 2-ГОЭМА желательно проводить в присутствии переносчиков цепи. Растворимость полимера 2-ГОЭМА достигается и при проведении полимеризации в разбавленных растворах в органических растворителях (бензол, хлороформ), в которых мономер и инициатор растворяются, а сам полимер не растворяется и не набухает. Полимер водорастворим и в случае полимеризации в таких растворителях, как диметилформамид (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО), а также в воде (при водной полимеризации рекомендуется применять окислительно-восстановительную иницирующую систему типа персульфатная соль – аскорбиновая кислота). Радикальным инициатором полимеризации 2-ГОЭМА могут служить пероксиды, гидропероксиды, азосоединения [59]. Применение описанных способов приводит к получению поли-2-ГОЭМА с молекулярной массой от 500 до 700 000.

Высокомолекулярные полимеры 2-ГОЭ(М)А можно получать без инициатора замораживанием смеси водного раствора мономера с гидрофобным растворителем типа алкилацетатов или диалкиловых эфиров и облучением ионизованным газом плазменного разряда [60].

При исследовании кинетики полимеризации 2-ГОЭМА в основном обнаруживаются закономерности, близкие к классическим. В органических растворителях отмечен половинный порядок скорости реакции по концентрации радикального инициатора – азодиизобутиронитрила (АДИБН). В этаноле порядок по мономеру составил 1,2, а в диэтиленгликоле 0,9. При полимеризации в воде, иницированной системой персульфат аммония–аскорбиновая кислота, найден первый порядок по 2-ГОЭМА. Порядок по персульфатаммонiu оказался равным 0,8, а по аскорбиновой кислоте 0.

Присутствие в системе переносчиков цепи влияет как на скорость полимеризации 2-ГОЭМА, так и на возможность проявления гель-эффекта, наблюдаемого в случае полимеризации в массе в отсутствие переносчиков цепи [59]. При этом выход полимера, полученного с помощью АДИБН и азо-бис-метилизобутирата, достигает 80% (при 70°C) [61].

В присутствии сшивающего агента – этиленгликольдиметакрилата (ЭГДМА) 2-ГОЭМА в результате водной полимеризации образует пленки [62] и гелеобразные продукты [63], набухающие в воде и смесях вода–диоксан. Исследование методом микрокалориметрии тепловых потоков [64] кинетики радикальной полимеризации 2-ГОЭМА в массе при содержании ЭГДМА 0,07–1,00% (инициатор – АДИБН и дициклогексилпероксидикарбонат) показало, что при конверсии менее 10% полимеризационный процесс подчиняется классическим закономерностям, а при более высокой конверсии мономера наблюдается существенное автоускорение процесса, интенсивность которого зависит от содержания ЭГДМА в 2-ГОЭМА. При содержании ЭГДМА 0,2% образующиеся полимеры (выход 90–96%) полностью нерастворимы за счет сшитой структуры. Снижение содержания ЭГДМА до 0,07% дает возможность получить растворимые полимеры с молекулярной массой 315–792 тыс.

Интересна радикальная полимеризация 2-ГОЭМА в матрице поливинилпирролидона (ПВП) в среде различных растворителей [65]. Изучение кинетических закономерностей процесса показывает, что повышение скорости полимеризации в отсутствие сильнополярных электронодонорных растворителей вызывается комплексообразованием между ПВП и мономером.

Конформационные особенности поли-2-ГОЭМА (изотактического) изучены Кимом с соавт. методами вискозиметрии [66, 67] и флуоресценции [67]. Установлено, что цепь поли-2-ГОЭМА более развернута в солевом растворе, содержащем включения ионов в структуре воды. Анионы по своему разрушительному действию на конформацию данного полимера могут быть расположены в ряд: $\text{SO}_4^{2-} < \text{F}^- < \text{I}^- < \text{NO}_3^- < \text{SCN}^-$. Конформация полимера более чувствительна к изменению аниона, чем катиона. Конформационные особенности изотактического поли-2-ГОЭМА в водно-спиртовых (метанол, этанол, пропанол, изопропанол, этиленгликоль) смесях фиксировались по изменению интенсивности флуоресценции введенного в полимерный раствор аурамина

и удельной вязкости растворов. Показано, что в воде поли-2-ГОЭМА имеет компактную структуру, стабилизированную гидрофобными взаимодействиями групп CH_3 , которая разрушается под действием спиртов. Разрушение компактной структуры сопровождается уменьшением интенсивности флуоресценции и увеличением удельной вязкости раствора в узком интервале изменения состава растворителя для всех спиртов, кроме этиленгликоля. При увеличении длины алифатического радикала спирта компактная структура разрушается при меньшем его содержании в воде. Разрушающее действие этиленгликоля объясняется образованием водородных связей между полярными группами поли-2-ГОЭМА и спирта.

На вязкостные свойства водных растворов изотактического поли-2-ГОЭМА оказывают влияние мочевины и ее производные (тио-, метил-, этил-, 1,3-диметил- и тетраметилмочевина) [68]. Сопоставление значений избыточной молярной теплоемкости мочевины или ее производных и отношения характеристических вязкостей $[\eta]_{\text{мочевина}}/[\eta]_{\text{вода}}$ растворов поли-2-ГОЭМА соответственно в воде, содержащей мочевины или ее производные, и в чистой воде показывает, во-первых, что в водных растворах изотактический поли-2-ГОЭМА имеет структуру компактного статистического клубка; во-вторых, добавление мочевины или ее производных приводит к разрушению компактной структуры поли-2-ГОЭМА. Это объясняется нарушением структуры воды под влиянием мочевины или ее производных и взаимодействием между полимером и добавкой. Температурная зависимость $[\eta]_{\text{вода}}$ указывает на то, что при 20°C изотактический поли-2-ГОЭМА имеет наиболее компактную конформацию.

Состояние воды в гидратированном поли-2-ГОЭМА изучено методами ЯМР-спектроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии [69]. Показано, что начало подвижности воды соответствует температуре ~180K (ниже которой система является стеклом). В образцах с большим содержанием воды значительная часть подвижной воды замерзает при 230–260 K. Вблизи 273 K поведение воды является сложным, а выше комнатной температуры проявляются химические обменные процессы. Измерено [70] равновесное содержание воды в поли-2-ГОЭМА и поли-2-ГОПМА в дистиллированной воде и фосфатном буфере. Обнаружено, что в дистиллированной воде равновесное содержание воды растет с увеличением гидрофильности полимера и почти не зависит от его молекулярной массы. В буферном растворе степень набухания и количество «замерзшей» воды в полимерах аномально высоки, что объясняется ионизацией малых количеств МАК, содержащейся в полимерах.

Радикальной полимеризацией 2-ГОЭМА в среде тетрагидрофурана (ТГФ) при 60°C в присутствии тиояблочной кислоты $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{COOH}$ синтезирован [71] макромономер с двумя концевыми COOH -группами и боковыми OH -группами формулы $\text{HOOC}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})-\text{S}[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_n\text{H}$, который используют для получения привитых полиамидных сополимеров.

Дилатометрическим методом исследованы кинетические закономерности полимеризации 2-ГОПМА [39–41, 72] и 2-гидроксипропилакрилата (2-ГОПА) [41, 72, 73] в этаноле под воздействием персульфатных солей. В случае 2-ГОПА порядка скорости полимеризации по мономеру и инициатору близки к классическим значениям (1 и 0,5), однако в случае 2-ГОПМА порядок по мономеру имеет повышенное значение (1,77), а по инициатору равен нулю (из-за нерастворимости в этаноле персульфат вводится в воду, что приводит к фазовой разделенности мономера и инициатора). Показано, что процесс полимеризации 2-ГОПМА описывается уравнением $1/0,77 [M]^{0,77} = kt + 1/0,77 [M]_0^{0,77}$, где $[M]$ – текущая, а $[M]_0$ – исходная концентрация мономерного эфира, k – брутто-константа скорости полимеризации, t – время. Энергия активации этого процесса оказалась равной 8,75 ккал/моль, а предэкспоненциальный множитель $7,76 \cdot 10^5$.

При исследовании [73] влияния природы реакционной среды на полимеризацию 2-ГОПА при 50°C под воздействием ПСА установлено, что наибольшая скорость реакции наблюдается в этаноле, ТГФ и ДМСО, более низкая – в ацетоне и ДМФА. Далее скорость снижается в ряду вода–изопропанол–метанол–диоксан-1,4, но при этом

Константы скорости полимеризации 2-ГОПА в этаноле (инициатор ПСА) при различных температурах [73]

Константа	50°C	55°C	60°C
$k_{\text{и}}, \text{с}^{-1}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$	$11,06 \cdot 10^{-5}$	$13,85 \cdot 10^{-5}$
$k_{\text{р}}$	0,646	65,242	102,259
$k_{\text{о}}$	$5,388 \cdot 10^3$	$5,433 \cdot 10^5$	$8,531 \cdot 10^5$
k	$1,059 \cdot 10^{-3}$	$1,315 \cdot 10^{-3}$	$1,843 \cdot 10^{-3}$

конечная конверсия в метаноле гораздо выше, чем в изопропанолe. Наименьшая скорость полимеризации 2-ГОПА отмечена в ацетонитриле.

Результаты исследований [73] кинетики полимеризации 2-ГОПА в бинарных смесях этанол–вода и ацетон–вода свидетельствуют об обратной корреляции между скоростью полимеризации и объемной долей воды в системе, однако в случае полной замены этанола или ацетона на воду скорость полимеризации возрастает. Водорастворимостью поли-2-ГОПА обладает лишь при низких молекулярных массах.

Изучение [73] температурной зависимости полимеризации 2-ГОПА в этаноле под влиянием ПСА при 40–70°C показывает, что со снижением температуры в интервале от 40 до 65°C скорость полимеризации растет. При 70°C скорость полимеризации и конечная конверсия 2-ГОПА имеют минимальные значения для исследуемого температурного диапазона, что, вероятно, связано с преобладанием реакции обрыва.

Для получения оптимальных скоростей процесса и конечной конверсии 2-ГОПА наиболее эффективным инициатором является ПСА. Намного меньшую иницирующую активность проявляет персульфат калия. Пероксид водорода занимает промежуточное положение. Достаточно мощными возбудителями радикальной полимеризации 2-ГОПА являются АДИБН и бензоилпероксид. Экспериментально показано [73] также, что сульфит и тиосульфат натрия, составляя с персульфатной солью редокс-систему, оказывают активирующее влияние на полимеризацию 2-ГОПА.

2-ГОПА способен к фотохимически инициированной полимеризации (при облучении синим светом). Это позволяет использовать метод вращающегося сектора для нахождения констант скоростей стадий роста $k_{\text{р}}$ и обрыва $k_{\text{о}}$ в процессе полимеризации. Значения этих констант, а также константы инициирования $k_{\text{и}}$, вычисленной с помощью метода ингибирования, приводятся в табл. 1 (k – брутто-константа скорости полимеризации 2-ГОПА).

Энергия активации процесса полимеризации оказалась равной 10,37 ккал/моль. Уравнение Аррениуса имеет следующее выражение:

$$k = 11,04 \cdot 10^7 \exp(-5220/T).$$

Энергия активации реакции инициирования полимеризации 2-ГОПА с помощью ПСА равна 13,81 ккал/моль. Константа скорости инициирования имеет следующую температурную зависимость [73]:

$$k_{\text{и}} = 17,69 \cdot 10^8 \exp(-6953/T)$$

IV. СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (М)АК

Большая часть опубликованных работ по сополимеризации оксиалкиловых эфиров (М)АК посвящена получению сополимеров 2-ГОЭМА. Описаны результаты исследований его сополимеризации с рядом сложных эфиров МАК [74–79]: метилметакрилатом (ММА) [74, 79], этилметакрилатом (ЭМА) [75, 78], бутилметакрилатом (БМА) [74, 75, 79], трибутиловометакрилатом [76], лаурилметакрилатом [77], децилметакрилатом [79]. Сополимеризацию проводят в растворе [74, 77, 79] или в массе [75]. Из растворителей применяют метанол [74, 79], бензол, ТГФ, *трет*-бутанол и

Константы сополимеризации 2-ГОЭМА (r_1) с другими мономерами (r_2)

Сомономер (растворитель)	r_1	r_2	Ссылки
ММА (метанол)	0,96	0,5	[74]
	0,81±0,10	0,45±0,03	[79]
БМА (метанол)	0,52	0,62	[74]
	0,76±0,14	0,61±0,06	[79]
Децилметакрилат (метанол)	0,66±0,05	2,65±0,01	[79]
Лаурилметакрилат			
(бензол)	11,2	0,7	[77]
(ГГФ)	2	1	[77]
(<i>трет</i> -бутанол)	1,6	0,5	[77]
(ДМФА)	0,8	0,8	[77]
Трибутиловометакрилат	2,45	0,39	[76]
АК (вода)	1,55	0,36	[81]
N-винилсукцинимид			
(бензол)	7,36±1,66	0,09±0,02	[82]
(ДМСО)	8,5	0,05	[82]
Стирол			
(бутанол, пропанол, ДМФА)	0,59	0,53	[85]
(толуол)	1,65	0,50	[85]
АА (вода)	0,98	0,14	[87]
<i>n</i> -Нитрофенилакрилат (спирты)	1,4	0,7	[96]
N-Акрилоилоксиэтилсукцинимид (спирты)	1,0	0,8	[96]

ДМФА [77]. В качестве инициатора используют бензоилпероксид [75], АДИБН [77], ПСА [79] (температура 50–70°C). По мере увеличения мольной доли 2-ГОЭМА в сополимере его характеристическая вязкость возрастает (молекулярная масса может достигать 1 млн и выше [75]). Симбатно возрастает коэффициент набухания сополимера, его значения в случае сополимеров с ЭМА и БМА находятся в пределах 21,27–27,14. Установлено, что введение в цепь до 10% алкилметакрилата значительно изменяет растворимость и физико-механические свойства полимера. Сополимеры образуют прозрачные пленки с хорошей адгезией к стеклу и металлу. Константы сополимеризации (r_1 и r_2), рассчитанные методами Келена–Тюдеша, Файнмана–Росса, Езриелева и по данным Q - e -схемы, приводятся в табл. 2.

Исследована также сополимеризация 2-ГОЭМА, равно как и 2-гидроксиэтилакрилата (2-ГОЭА) с (М)АК и ее натриевой или калиевой солями [80]. При этом диспергирование (диспергатором являются производные целлюлозы или эфиры ангидросорбитов) 2-ГОЭМА вместе с водным раствором сомономера в несмешивающемся с водой органическом растворителе (бензоле, гептане, гексане, CHCl_3 , CCl_4 , ксилоле) позволяет получать порошкообразные водорастворимые сополимеры.

Изучена [81] сополимеризация 2-ГОЭМА с АК в воде при 20°C в присутствии иницирующей системы ПСА–аскорбиновая кислота. Показано, что при увеличении суммарной концентрации мономеров от 0,4 до 1,0 моль/л скорость реакции возрастает с $3,6 \cdot 10^{-5}$ до $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹. Константы сополимеризации равны 1,55 и 0,36 соответственно. Лучший эффект чередования звеньев в макроцепи наблюдается при мольной доле 2-ГОЭМА в смеси сомономеров 0,2–0,4.

Показано [82], что скорость сополимеризации 2-ГОЭМА с N-винилсукцинимидом возрастает с увеличением содержания эфира в исходной смеси. Скорость сополимеризации в бензоле существенно выше, чем в ДМСО, при этом константы сополимеризации, рассчитанные с учетом влияния предконцевого звена, различаются, что приводит к различной микроструктуре сополимеров. По данным ПМР, в бензоле более велика вероятность образования триад $M_1M_2M_1$.

Лавровым и сотр. [83] синтезирован сополимер 2-ГОЭМА с N-виниламидоантарной

кислотой. Изучение свойств водных растворов сополимера методом вискозиметрического титрования показало, что увеличение вязкости раствора наблюдается до степени ионизации α , равной 0,85. Это свидетельствует о разворачивании макро клубка. Максимальные размеры макромолекул, проявляющих полиэлектролитные свойства, наблюдаются при pH 7,5+8,5 ($\alpha = 0,85+0,95$). При дальнейшем увеличении pH среды молекулы приобретают более скрученную конформацию.

С помощью АДИБН при 70°C в виде гидрогеля получен [84] сополимер 2-ГОЭМА и N-винил-2-пирролидино. Оптическими и рефрактометрическими методами показано, что степень гидратации сополимеров и их линейное расширение при гидратации возрастают соответственно в интервалах 10–80 и 5–40% при увеличении содержания в сополимере звеньев второго сомономеров от 0 до 75%. С ростом степени гидратации возрастает проницаемость кислорода через набухшие гидрогели.

Определены [85] константы сополимеризации для системы 2-ГОЭМА–стирол в растворах бутанола, пропанола, ДМФА и толуола (см. табл. 2).

Показана [86] возможность получения сшитых (в виде гидрогелей) и несшитых сополимеров 2-ГОЭМА с акриламидом (АА) радикальной сополимеризацией в воде под действием системы ПСА–аскорбиновая кислота. В качестве сшивающих агентов использовали метилен-бис-АА и диметакрилат триэтиленгликоля. Установлено, что введение в полимерную цепь звеньев АА повышает водопоглощающие свойства продукта. Расчет вероятности распределения звеньев сомономеров, исходя из определенных методом Келена–Тюдеша констант сополимеризации [87] (см. табл. 2), указывает на тенденцию к чередованию звеньев при отношении АА:2-ГОЭМА = 2:1.

Синтезированы [88] сополимеры 2-ГОЭМА с 2-АА–метилпропансульфонатом натрия (2-АА–2-МПСН) различных составов (78:22, 60:40, 40:60 и 20:80). Гетерогенность сополимеров исследована методом изотахофореза – разделения водных буферных растворов на ряд последовательных зон в соответствии с их электрофоретической подвижностью. Водные растворы сополимеров составов 60:40 и 40:60 при концентрации полимера больше 10% разделяются на две фазы. Верхний слой содержит сополимер, обогащенный 2-АА–2-МПСН, а нижний 2-ГОЭМА. Величины эффективной электрофоретической подвижности возрастают с увеличением мольной доли 2-АА–2-МПСН до 0,5–0,6 и практически не зависят от состава сополимера при больших содержаниях 2-АА–2-МПСН.

Полимеризацией в 10–20%-ном растворе КОН при 65–90°C или в эмульсии при 50–70°C смеси 2-ГОЭ(М)А или 2-ГОП(М)А с метилакрилатом и N,N-диметил-N,N-диэтиламиноэтилметакрилатом и последующим гидролизом конечного продукта в щелочной среде получены [89] не содержащие бетаиновых групп полимеры со степенью полимеризации ~300.

Высокомолекулярные акриловые сополимеры ($[\eta] = 12+17$), пригодные в качестве флокулянтов, синтезированы [90] сополимеризацией ГОЭ(М)А и винильного мономера формулы $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{COY}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}^-$ (где $\text{R}^1 = \text{H}, \text{CH}_3$, $\text{R}^2\text{--R}^4$ – алкил, X^- – кислотный остаток), например метакрилоилоксиэтилтриметиламмонийхлорида, в тонком слое на движущейся ленте под действием УФ-света в присутствии неионных ПАВ и фотоинициатора. Слой полимера непрерывно снимается с ленты.

Радиационным методом получены [91] сополимеры 2-ГОЭМА и 2-ГОПМА с винилацетатом (ВА) в присутствии агентов сшивания, например этиленгликоля.

Исследована [92] радикальная сополимеризация 2-ГОЭМА с функционально-активными мономерами (п-нитрофенилакрилатом и N-акрилоилоксиэтилсукцинимидом) в спирте под действием АДИБН с целью создания реакционноспособных носителей для иммобилизации белков, ферментов, аминокислот. Методами Файнмана–Росса и Езриелева определены константы сополимеризации (см. табл. 2).

Суспензионной сополимеризацией 2-ГОЭМА с мономерами формулы $\{\text{CH}_2=\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}_m]_3\text{P}=\text{O}$ (где $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$; $m = 0+30$, $n = 0+3$; $m + n \geq 1$) при их отношении 50:50–10:90 получены [93] полимерные продукты с высокой механической прочностью.

Описана [94] радикальная сополимеризация 2-ГОЭМА как с N,N'-диэтил-N-(4-

винилфенэтил)этилендиамином, так и с продуктом его автоконденсации (под действием диизопропиламида лития в ТГФ при 20°C), в бензоле, этаноле, *о*-дихлорбензоле.

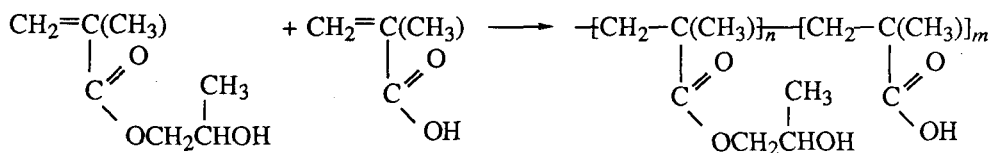
В среде кетонов под действием пероксидов получены [95, 96] терполимеры на основе ГОА(М)А (алкил C₆–C₁₂) и стирола (α - или *п*-метилстирола). В качестве третьего сомономера взяты моно-, ди- или триалкил(мет)акрилаты (алкил C₂–C₁₈) [95] или (М)АК [96]. Сополимеры, пригодные для покрытий, имеют узкое молекулярно-массовое распределение и молекулярную массу менее 4 тыс. [96]. ОН-Группы в сополимере частично этерифицируются действием природных или синтетических жирных кислот в присутствии катализатора [95].

Сополимеры, используемые в качестве токопроводящих солей, флокулянтов, добавок к косметическим составам, получены [97] радикальной сополимеризацией ГОА(М)А в водной среде при 40–100°C с мономерами формулы [R¹R²R³N⁺CH(R⁴)CH(R⁵)ОН]A⁻, где R¹ – алкенил C₂–C₄, *n* = 1+18, X = 0, NH, R⁶ = =H, CH₃, R² – алкил C₁–C₁₈ или гидроксилалкил C₂–C₁₈, R³ – алкенил C₂–C₄, алкил C₁–C₁₈, R⁴, R⁵ = H, алкил C₁–C₂₈, A – анион.

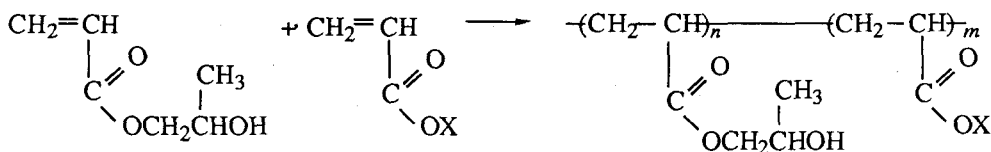
Синтезированы [98] также сополимеры 2-ГОЭА, ВА и этилена, микроструктура которых исследована методом ЯМР ¹H и ¹³C. Показано, что при содержании 2-ГОЭА 5% его звенья распределены не статистически. При содержании ВА 25% в цепи образуются триады этилен–ВА–ВА и этилен–ВА–этилен, но нет триад этилен–ВА–ГОЭА и ГОЭА–этилен–ВА. По мере увеличения молекулярной массы фракций сополимера с 25% ВА, выделенных методом гель-проникающей хроматографии, растет содержание 2-ГОЭА.

Как видно из приведенных выше данных, 2-ГОЭМА и его аналоги являются очень активными мономерами в реакциях сополимеризации. Это подтверждают и параметры Алфрей–Прайса, приведенные в [81–83]: *Q* = 1,16, *e* = 0,30 и *Q* = 0,80, *e* = 0,20.

Осуществлена радикальная сополимеризация 2-ГОПМА с МАК [39–41]



и 2-ГОПА как с АК, так и с солями АК [73]:

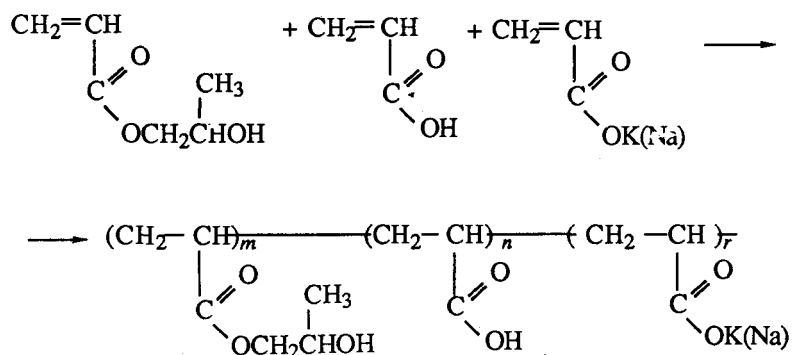


где X = H, K, Na. Инициатором служил ПСА.

Показано, что лучшая водорастворимость сополимера 2-ГОПМА с МАК достигается в органических средах, что связано с более низкой молекулярной массой продукта. С повышением мольной доли как 2-ГОПМА, так и 2-ГОПА в сополимере его водорастворимость ухудшается. Константы сополимеризации 2-ГОПМА и МАК оказались равными 0,99 и 0,31, что свидетельствует о большей реакционной способности эфира, чем МАК. В случае сополимеризации 2-ГОПА с АК различие активностей сомономеров значительно больше (*r*₁ = 17 и *r*₂ = 0,02), при этом суммарный порядок скорости по концентрациям сомономеров оказался равным 2, а по инициатору (ПСА) 0,7. Щелочные соли АК (акрилаты калия и натрия) в сополимеризации с 2-ГОПА проявляют намного большую активность, чем АК. Так, константы сополимеризации 2-ГОПА и акрилата калия равны 1; 10 и 0,96.

Синтезированы [73] тройные сополимеры 2-ГОПА, АК и указанных щелочных

солей АК:



Интересным является то обстоятельство, что для достижения лучшей водорастворимости как двойных, так и тройных сополимеров 2-ГОПА целесообразно получать акрилатные соли *in situ* (взаимодействием АК и щелочи) и, не выделяя из водного раствора, вводить в сополимеризацию, осуществляемую с помощью ПСА.

Имеется ряд работ, посвященных привитой сополимеризации оксиалкиловых эфиров (М)АК. Получены [99] привитые сополимеры на основе 2-ГОЭМА и поливинилового спирта (ПВС) в ДМСО с использованием гидропероксидов и азоинициаторов. Закономерности процесса указывают на матричный механизм реакции. Показано [100] активирующее влияние водородного комплекса между 2-ГОЭМА, инициатором и ОН-группами ПВС на ход реакции.

Проведена [101] привитая сополимеризация 2-ГОЭМА (в ДМФА с применением АДИБН) на ненасыщенный полиуретан, полученный из полиэтиленгликоля ($M = 1500$), метилен-*бис*-4-фениленизоцианата, *цис*-2-бутен-1,4-диола и бутан-1,4-диола (растворитель – смесь ДМСО и 4-метилпентанона-2). Прививку 2-ГОЭМА можно осуществлять и на полиуретан в виде эмульсии (инициатор – *трет*-бутилгидропероксид) [102] или пленки (под действием γ -излучения) [103]. В последнем случае степень прививки растет с увеличением времени набухания пленки. Прививка 2-ГОЭМА протекает с индукционным периодом длительностью 0,5–1 ч.

Известны работы, посвященные фотопрививке 2-ГОЭМА на поливинилпирролидон (ПВП) [104–107]. Отношение компонентов (70–95):(30–5). Фотосенсибилизатором является бензоилпероксид. С увеличением содержания ПВП степень превращения 2-ГОЭМА и максимальная скорость его полимеризации уменьшаются. Одновременно сокращается время гелеобразования. При облучении УФ-светом композиции отверждаются в тонком слое, что позволяет получать гидрофильные покрытия и пленки с ценными свойствами. Установлено образование высокопроницаемых сополимеров сетчатой структуры. Прививку 2-ГОЭМА к ПВП можно осуществить и электрохимическим путем [108]. Описана [109] также безинициаторная полимеризация 2-ГОЭ(М)А в присутствии 10–40% ПВП (молекулярная масса 12 тыс.) при 50–80°C. Образование привитого сополимера наблюдается уже при 50–60°, тогда как гомополимеризация эфира в аналогичных условиях не протекает. Выход сополимера и содержание гель-фракции в системе возрастают с повышением температуры и с уменьшением содержания ПВП в исходной смеси. Скорость полимеризации возрастает с увеличением содержания ПВП. Разбавление смеси эфира с ПВП гидроксилсодержащими растворителями (вода, циклогексанол, этанол, этилен- и диэтиленгликоль) приводит к увеличению скорости полимеризации по сравнению с полимеризацией в массе.

Китайскими исследователями осуществлена [110] привитая сополимеризация 2-ГОЭМА на полиэтиленовых мембранах, иницированная γ -лучами ^{60}Co в этанольном растворе при 25°C. Начальная скорость прививки пропорциональна концентрации эфира и интенсивности облучения в степени 1,0 и 0,5 соответственно. Кажущаяся энергия активации в области 25–66°C и частотный фактор привитой сополимеризации составляют 8,0 ккал/моль и $1,505 \cdot 10^7$ соответственно. Зависимость кажущейся

константы скорости прививки k от абсолютной температуры определяется уравнением

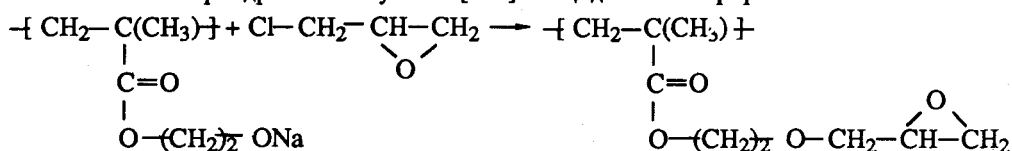
$$\ln k = 16,5269 - 4026(1/T).$$

Полимеризацией 2-ГОЭМА под действием АДИБН при 60–110°C (или термически при 100–150°C, или под действием облучения) в присутствии носителя – сополимера 2-ГОАМА (алкил C₂–C₄) – и поливинильного мономера, например алкилен(C₂–C₄)ди-метакрилата, предлагается [111] получать макропористые сорбенты.

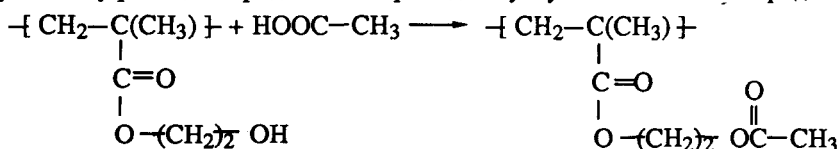
Сополимеризацией мономеров, содержащих гидроксигруппы (2-ГОЭМА, 2-ГОП(М)А) и карбоксигруппы (моноэфиры малеиновой и фумаровой кислот, (М)АК) в присутствии акрилового полимера, содержащего этоксигруппы, при отношении чисел COOH-групп в мономере и эпоксигрупп в акриловом полимере от 1:05 до 0,5:1 получают [112] не содержащие геля привитые гидроксилсодержащие сополимеры, обеспечивающие хорошее распределение металлических пигментов без добавок. Прививка происходит за счет конденсации эпоксид- и карбоксигрупп.

V. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ (СО)ПОЛИМЕРОВ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (М)АК

Одним из методов химической модификации полимеров 2-ГОЭМА является проведение полимераналогичных превращений по гидроксильной или сложноэфирной группе. О ходе реакции судят по результатам элементного и функционального, а также ИК-спектроскопического анализа. Гидроксильная группа звеньев 2-ГОЭМА может вступать в реакцию с щелочными металлами с образованием алкоголятов, с кислотами и ангидридами кислот с образованием сложных эфиров [113, 114]. При взаимодействии звеньев 2-ГОЭМА с малеиновым ангидридом образуются этиленгликольметакрилатмалеинаты [115]. Реакция с хлористым тиоилом приводит к 2-хлорэтилметакрилатным звеньям. При взаимодействии с фосгеном можно получить 2-хлоркарбонилэтилметакрилатные фрагменты. С диизоцианатами олигомеры 2-ГОЭМА образуют полиуретаны [115]. Взаимодействием алкоголята натрия звеньев 2-ГОЭМА с эпихлоргидрином получают [116] глицидиловые эфиры:



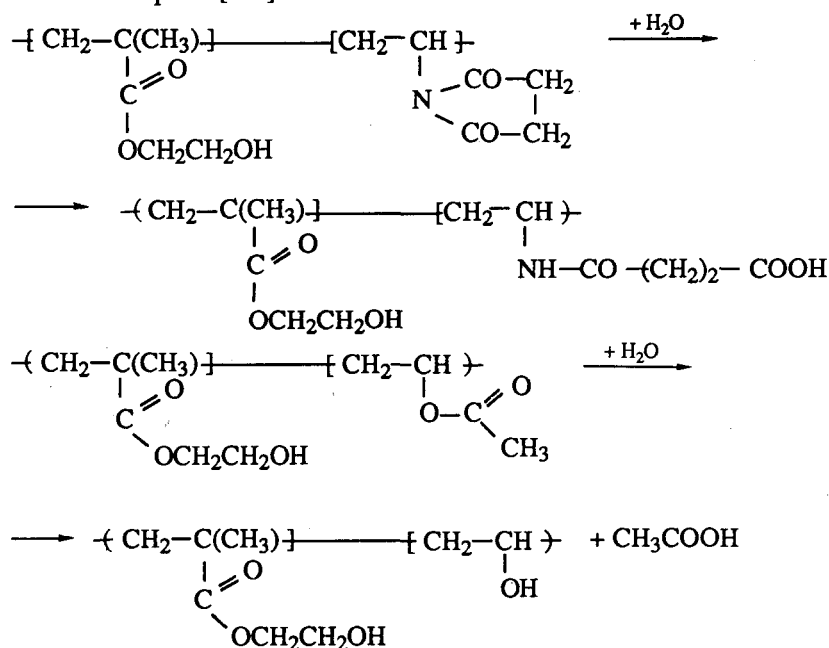
Полимеры 2-ГОЭМА могут вступать в реакцию ацеталирования по гидроксильной группе. Эту реакцию предложено проводить уксусной кислотой в среде пиридина [114]:



Сложноэфирная группа звеньев 2-ГОЭМА отличается высокой устойчивостью к действию гидролизующих агентов. Щелочной гидролиз гелей поли-2-ГОЭМА идет с невысокой скоростью лишь при температуре выше 100°C, кислотный гидролиз серной кислотой в тех же условиях идет еще медленнее [114]. Возможность проведения гидролиза при температурах ниже 100°C появляется только при использовании неспитого поли-2-ГОЭМА. В этом случае реакцию проводят в воде (гетерогенный гидролиз) или в смеси ДМСО–вода (гомогенный гидролиз) при 60–80°C [117, 118]. Кинетика щелочного гидролиза полимера подчиняется закономерностям реакции второго порядка. В гетерогенной среде гидролиз идет значительно медленнее. Однако при 20°C и в гомогенной, и в гетерогенной среде гидролиз звеньев 2-ГОЭМА в цепи не идет [117].

Звенья N-винилсукцинимид (ВСИ) и ВА отличаются значительно меньшей гидролитической устойчивостью, чем звенья 2-ГОЭМА [117, 119]. Это создает усло-

вия для проведения направленного гидролиза по звеньям ВСИ или ВА в сополимерах 2-ГОЭМА с ВСИ и ВА с сохранением звеньев 2-ГОЭМА. В результате реакции образуются сополимеры 2-ГОЭМА с N-виниламидоянтарной кислотой [117, 118] и виниловым спиртом [119]:

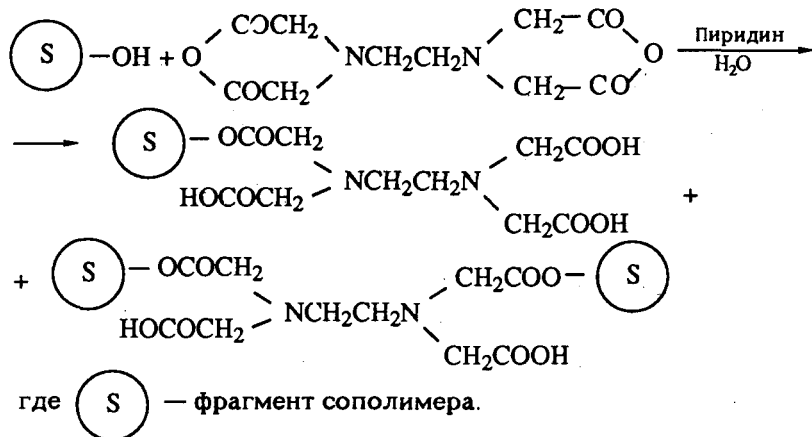


На полноту протекания реакции по звеньям ВСИ или ВА оказывает влияние структура макроцепи. Высокая реакционная способность 2-ГОЭМА при сополимеризации с ВСИ [120] и ВА [121] приводит к одиночным звеньям ВСИ или ВА, разделенным несколькими звеньями 2-ГОЭМА. Это облегчает взаимодействие звеньев ВСИ или ВА с ионом OH^- и позволяет провести их полный гидролиз.

Полимеры 2-ГОЭМА могут вступать в реакцию с аминами (этанол амином, анилином, гидроксиламином), однако реакция идет очень медленно даже при 100°C . Лучше идет реакция с гидразином [114].

Известна [122] реакция сополимера 2-ГОЭМА и этиленгликольдиметакрилата с кремнийорганическими соединениями формулы $(\text{XR}'_m)_n\text{SiR}_{4-n}$, где $\text{X} = \text{NH}_2, \text{CO}, \text{COOH}, \text{HCO}$ и др.; R и R' – алкил, $m = 0+20$, $n = 1+3$.

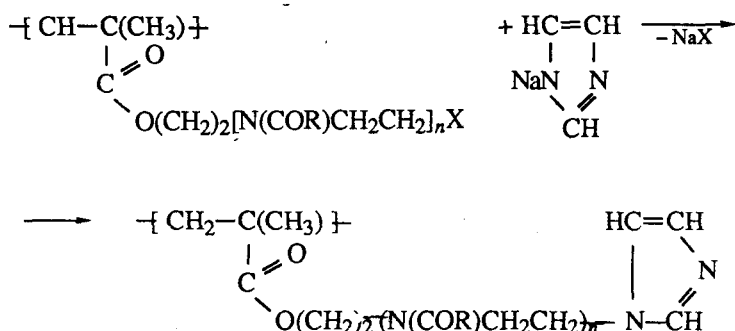
Воздействуя на сополимер 2-ГОЭМА и этилендиметакрилата диангидридами-комплексонами, можно получить [123] хелатообразующие высокомолекулярные продукты:



Синтезирован [124] сополимер 2-ГОЭМА с 2,5% МАК и изучено взаимодействие гелей этого сополимера с ионами кальция. Показано, что при pH 8,5 поглощается 2590 мкг/г геля, а при pH 5,5 происходит коллапс геля, что способствует удалению ионов кальция.

При замене OH-групп поли-2-ГОЭМА на галогены (Br, Cl) и взаимодействии с 2-R-оксазолином при 80–120°C образуются [123, 125] привитые полярные сополимеры со звеньями формулы $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{N}(\text{COR})\text{CH}_2\text{CH}_2]_n\text{X}$, где R = H, алкил C_1-C_3 , фенил, X = Br, Cl, $n = 1+20$.

Указанные галогенпроизводные поли-2-ГОЭМА при обработке раствором имидазоля натрия в метаноле, ТГФ или ДМФА образуют [123, 126] продукт, содержащий до 0,9 ммоль/г имидазольных групп:



Методами УФ- и флуоресцентной спектроскопии изучены [127] реакции в водной среде на тонких пленках сшитого геля сополимера 2-ГОЭМА с 2-изопропенилантрахиноном. Показано, что при облучении ближним УФ-светом одновременно образуются фрагменты антрагидрохинона и его таутомера – оксантрона.

VI. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (СО)ПОЛИМЕРОВ ОКСИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ (МАК)

Полимеры на основе 2-ГОЭМА обладают рядом ценных свойств: они нетоксичны, биологически совместимы, прозрачны, обладают высокой адгезией к различным субстратам, поэтому рекомендуются к использованию при изготовлении глазных контактных линз, гидрогелей различного назначения, мембран, пленок, клеев, покрытий и т.д. [115, 128–131].

Для создания глазных контактных линз используют [115, 129] сополимеры 2-ГОЭМА с (М)АК, ММА, БМА, 2-ГОПМА, а также с N-винилпирролидоном [132], N-1-(2-пирролидонил)этил-АА [133], стиролом, этилвинилмалонатом. Обычно проводят многокомпонентную сополимеризацию в специальных формах с использованием сшивателя (ЭГДМА и др.) [130, 134].

Гидрофильные гели на основе поли-2-ГОЭМА применяют в качестве носителей физиологически активных соединений [135], для иммобилизации ферментов [136–139], лекарственных веществ [140–143], антигенов и иммуногенных веществ [130], консервации ферментов, душистых ароматических масел [130], при создании ионитов для разделения биологически активных веществ [130].

Установлено, что активность иммобилизованных ферментов зависит от структуры геля. Введение в цепь поли-2-ГОЭМА гидрофильного мономера приводит к значительному повышению активности клеток благодаря образованию более пористой структуры геля, в то время как добавление гидрофобного мономера снижает активность иммобилизованных в геле клеток в результате получения более жесткой и мелкопористой структуры геля [138].

Тройные сополимеры 2-ГОЭМА, метилового эфира метакриламидогликолята и ММА, нанесенные на подложку, можно использовать [144] для удаления специфических патологических эффикторов из биологических жидкостей больных людей. Эти

сополимеры могут содержать ковалентно присоединенные биологически активные соединения, способные адсорбировать эффекторы.

Сополимеры 2-ГОЭМА с ММА [145–146], АА [147], МАК [148, 149] обладают хорошей водонабухаемостью. Так, набухаемость сополимера 2-ГОЭМА с МАК в щелочных растворах достигает 3600% по отношению к объему в кислом растворе [148].

Гели на основе 2-ГОЭМА используются для изготовления имплантантов, например протезов мочевого пузыря [150], катетеров [151]. На основе гомо- и сополимеров 2-ГОЭМА, частично сшитых с помощью ЭГДМА, разработаны мембраны, проницаемые для солей [152–155], сахаров [152, 154], мочевины [154, 155], декстрана [154] и др. Прививкой 2-ГОЭМА на полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен, полиуретаны, ПВС, коллаген можно получить антитромбогены [130].

Сополимер 2-ГОЭМА и ММА, а также альгината натрия можно использовать для микрокапсулирования иммобилизованных клеток [156], а сополимер 2-ГОАА и алкил(мет)акрилата – для микрокапсулирования лекарственных препаратов [157]. Высокая адгезионная способность (со)полимеров 2-ГОЭМА к различным подложкам обуславливает их применение для получения покрытий и клеев [130]. Сополимеры с ММА, БМА, (М)АК и др. применяются в виде водных композиций, растворов и порошковых составов. (Со)полимеры 2-ГОЭМА используют при изготовлении прозрачных материалов с хорошей износостойкостью, твердостью и стойкостью к помутнению [130], а также для получения термо- [130] и фотоотверждаемых композиций [158].

Сополимеры 2-ГОПМА с МАК [39, 40], 2-ГОПА с акрилатами калия и натрия, а также тройные сополимеры 2-ГОПА с этими акрилатными солями и АК [73] обладают хорошими нефтевытесняющими свойствами. Сополимеры 2-ГОПА как с акрилатом калия, так и с АК проявляют бактерицидные свойства по отношению к сульфатовосстанавливающим бактериям, выделяющим сероводород, который стимулирует коррозию металлического оборудования на нефтяных месторождениях [73]. Кроме того, сополимер 2-ГОПА с АК является эффективным изолирующим агентом, в значительной степени предотвращающим потери буровых растворов, что повышает скорость проходки при бурении нефтяных и газовых скважин [73].

Оксиалкиловые эфиры (М)АК являются весьма перспективными и интересными мономерами, для получения которых удобным методом считается каталитическое взаимодействие (М)АК с соответствующим ОА. На основе этих эфиров можно синтезировать гомо- и сополимеры с широким набором исключительно ценных свойств. Гомополимеры получают методом радикальной полимеризации оксиалкиловых эфиров (М)АК, а сополимеры – радикальной сополимеризацией эфиров с мономерами различной природы либо химической модификацией гомо- и сополимеров. В результате указанных химических превращений удастся целенаправленно синтезировать высокомолекулярные соединения, содержащие в составе цепи функциональные группы одного или нескольких видов. При этом в зависимости от выбранного пути синтеза имеются широкие возможности для регулирования микроструктуры сополимеров, т.е. характера чередования звеньев сомономеров в цепи.

Большая часть опубликованных в данной области работ посвящена получению и применению (со)полимеров эфира, синтезируемого оксиэтилированием МАК. Однако, учитывая сравнительную дефицитность ОЭ и гораздо более значительные сырьевые ресурсы ОП, а также определенные трудности работы с ОЭ (почти газообразное состояние, взрывоопасность, высокая токсичность, меньшая реакционная способность вследствие симметричной структуры в сравнении с ОП, являющейся несимметричной окисью), можно ожидать в ближайшее время повышения интереса к синтезу и применению (со)полимеров оксипропиловых эфиров АК и МАК. Включенные в данный обзор результаты исследований, проведенных в Институте нефтехимических процессов АН Азербайджана авторами совместно с сотрудниками, соответствуют таким прогнозам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Volker Th., Walter H. Пат. 1147938 ФРГ // РЖХим. 1960. 24Н51П.
2. Ито Х., Кимура К. Пат. 26606 Япония // Там же. 1970. 1Н85П.
3. Gruber W. Пат. 1255104 ФРГ // Там же. 1969. 14Н71.
4. Murayama M. Пат. 3441599 США // Там же. 1970. 10Н84П.
5. Murayama M. Пат. 1137071 Англия // Там же. 1969. 24Н79П.
6. Мураяма М. Пат. 8970 Япония // Там же. 1971. 7Н91П.
7. Мураяма М., Абэ К. Пат. 14087 Япония // Там же. 1973. 14Н85П.
8. Murayama M. Пат. 1568838 ФРГ // Там же. 1979. 1Н77П.
9. Мацуда Т., Такамацу С. Заявка 54-39008 Япония // Там же. 1980. 6Н61П.
10. Симидзу Н., Тайки Х., Мацумото С. Заявка 56-161349 Япония // Там же. 1983. 8Н59П.
11. Wright H.J., Bremner J.F. Пат. 280288 Австралия // Там же. 1969. 10Н66П.
12. Wright H.J., Bremner J.F. Пат. 1066086 Англия // Там же. 1968. 8Н106П.
13. Wright H.J., Bremner J.F. Пат. 3150167 США // Там же. 1966. 7Н71П.
14. Wright H.J., Bremner J.F. Пат. 1390843 Франция // Там же. 1967. 8Н54П.
15. Wright H.J., Bremner J.F. Пат. 128262 Голландия // Там же. 1971. 8Н45П.
16. Rounton R.L. Пат. 3441598 США // Там же. 1970. 10Н85П.
17. Канбара Й. Заявка 61-27945 Япония // Там же. 1987. 2Н42П.
18. Steckler R. Пат. 3875211 США // Там же. 1976. 5Н64П.
19. Нэдзу С., Миямото А., Аодзима А. Заявка 57-38747 Япония // Там же. 1983. 8Н58П.
20. Kunze W., Brachel H., Gattner H. Пат. 1518642 ФРГ // Там же. 1976. 7Н86П.
21. Гололобова А.А., Синеоков А.П., Салахетдинов З.С. и др. А.С. 505627 СССР // Там же. 1977. 3Н80П.
22. Танидзаки И., Кубо И. Пат. 1608 Япония // Там же. 1972. 16Н57П.
23. Cour Th.H. Пат. 3174995 США // Там же. 1966. 16Н33П.
24. Танидзаки И., Кубо И. Пат. 47-51338 Япония // Там же. 1974. 12Н75П.
25. Nemes J.F., Wolffe E.L., Lewis Sh.N. Пат. 3314983 США // Там же. 1968. 17Н83П.
26. Ито Х., Кимура К. Пат. 2686 Япония // Там же. 1970. 5Н99П.
27. Итои А., Кавамата М., Оно Т. и др. Заявка 56-87537 Япония // Там же. 1982. 10456П.
28. Мураяма М. Пат. 12643 Япония // Там же. 1968. 19Н74П.
29. Bearden H.S.R. Пат. 136048 Голландия // Там же. 1973. 20Н51П.
30. Bearden H.S.R. Пат. 1357423 Франция // Там же. 1965. 13Н28П.
31. Bearden H.S.R. Пат. 1003346 Англия // Там же. 1966. 16Н32П.
32. Хамамото И. Пат. 17682 Япония // Там же. 1971. 12Н78П.
33. Suling C., Wilms H., Roos E. Пат. 1568487 ФРГ // Там же. 1977. 12Н60П.
34. Брикентштейн Х.-М.А., Берлин А.А., Радугина А.А. и др. А.с. 749823 СССР // Там же. 1981. 7Н44П.
35. Meier F., Kuterow N.V. Пат. 1248036 ФРГ // Там же. 1969. 7Н94П.
36. Gruber W., Walter H. Заявка 2345394 ФРГ // Там же. 1975. 22Н74П.
37. Такаяма Ю., Сайто С. Пат. 685 Япония // Там же. 1970. 6Н121П.
38. Ито Х., Кимура К. Пат. 27083 Япония // Там же. 1971. 15Н94П.
39. Юсубов А.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН АзССР. 1985. 149 с.
40. Алиев В.С., Асадов З.Г., Юсубов А.Ю. и др. // Азерб. хим. журн. 1986. № 2. С. 55-60.
41. Aliyev V.S., Asadov Z.G., Yusubov A.Yu. et al. // MACRO'87: 31-st IUPAC Macromol. Symp.: Abstr. Pap. Microsymp. 1. Merseburg, 1987. P. 117.
42. Юсубов А.Ю., Агазаде А.Д., Ахмедова Г.А., Асадов З.Г. Химия и технология нефтехимического синтеза и высокомолекулярных соединений. Баку, 1988. - Деп. в ВИНТИ 13.01.89, № 326-В89.
43. Chadwick E. Пат. 970202 Англия // РЖХим. 1966. 15Н59П.
44. Simpson A.J. Пат. 998394 Англия // Там же. 1966. 12Н58П.
45. Обаи А., Мехтиева С.И., Шихализаде П.Д. и др. // Азерб. хим. журн. 1984. № 4. С. 21-24.
46. Girvan I., John M.A. Пат. 1096035 Англия // РЖХим. 1968. 20Н73П.
47. Dowbenko R., Christenson R.M. Пат. 3431294 США // Там же. 1970. 12Н122П.
48. Степанов Е.Г., Сараев Б.А., Подгорнова В.А. и др. // Промышленность синтетического каучука. 1975. № 6. С. 5-7.

49. Мураяма М., Абэ Г. Пат. 41524 Япония // РЖХим. 1972. 15Н57П.
50. Мигаута М., Абэ К. Пат. 3709929 США // Там же. 1974. 1Н63П.
51. Мураяма М. Пат. 8971 Япония // Там же. 1971. 7Н92П.
52. Судзуки С., Миура С., Татимити Х. Пат. 4850 Япония // Там же. 1967. 24Н77П.
53. Камбара Й., Асано С., Исодзаки В. и др. Заявка 63-41441 Япония // Там же. 1988. 7Н27П.
54. Ито Н., Судзуки К. Пат. 44-76893 Япония // Там же. 1980. 6Н59П.
55. Лавров Н.А. // Хим.-технол., свойства и применение пластмасс. Л.: 1989. С. 77–84.
56. Лавров Н.А. // Там же. 1984. С. 17–21.
57. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Астафьева Н.А. А.с. 1353780 СССР // Б.И. 1987. № 43.
58. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 11. С. 2691–2693.
59. Mulavašić T., Osredkar U., Anžur I. et al. // Vestn. Sloven. kem. drus. 1986. 33. № 2. Р. 123–132.
60. Осада И., Ямамото Т., Кондо Й. Заявка 59-202204 Япония // РЖХим. 1986. 3С426П.
61. Stevenson W.T.K., Evangelista R.A., Broughton R.L. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 1987. V. 34, № 1. Р. 65–83.
62. Peppas N.A., Moynihan H.J., Lucht L.M. // J. Biomed. Mater. Res. 1985. V. 19. № 4. Р. 397–411.
63. Davis Th.P., Huglin M.B. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1988. V. 9. № 1. Р. 39–43.
64. Вальдман Д.И., Кочнов А.Б., Вальдман А.И. и др. // Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация»: Тез. докл. Горький, 1989. С. 142.
65. Суберляк О.В., Скороходов В.И., Сошко А.И. Кинетические закономерности полимеризации 2-оксипропилметакрилата в присутствии поливинилпирролидона. Киев, 1985. 8 с. – Деп. в УкрНИИТИ 30.05.85, № 1166.
66. Kim W.G., Jhon M.S. // J. Polym. Sci. 1988. V. A26. № 3. Р. 859–864.
67. Kim W.G., Jeon S.H., Jhon M.S. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1987. V. A25, № 2. Р. 467–474.
68. Jeon S.H., Jhon M.S. // J. Polym. Sci. 1989. V. A27. № 1. Р. 237–244.
69. Smyth G., Quinn F.X., McBrierty V.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 11. Р. 3198–3204.
70. Stevenson W.T., Sefton M.V. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. № 7. Р. 1541–1553.
71. Chujo J., Kobayashi H., Yamashita Y. // Polym. Commun. 1984. V. 25. № 9. Р. 278–280.
72. Ахмедова Г.А., Юсубов А.Ю., Асадов З.Г. Химия и технология нефтехимического синтеза и высокомолекулярных соединений. Баку, 1988. – Деп. в ВИНТИ 13.01.89, № 326–В89.
73. Ахмедова Г.А. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: ИНХП АН Азерб. Респ., 1991. 203 с.
74. Ткачев А.В., Тверской В.А. Исследование сополимеризации гидроксипропилметакрилата с мономерами метакрилового ряда. Черкассы, 1987. 2 с. – Деп. в ОНИИТЭХим 13.11.87. № 1243–ХП87.
75. Choudhary M.S., Varma I.K. // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 7. Р. 1917–1929.
76. Dharia J.R., Pathak C.P., Babu G.N., Gupta S.K. // J. Polym. Sci. 1988. A26. № 2. Р. 595–599.
77. Ito R., Uchida K., Kitano T., Yamada E., Matsumoto T. // Polym. J. 1985. V. 17. № 6. Р. 761–766.
78. Briggs D., Rather B.D. // Polym. Commun. 1988. V. 29. № 11. Р. 6–8.
79. Ткачев А.В., Тверской В.А. // Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация»: Тез. докл. Горький, 1989. С. 36.
80. Атане Т., Канэфуса С., Кадовани С. Заявка 59-135201 Япония // РЖХим. 1985. 13С373П.
81. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Бочарова Т.С. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62, № 10. С. 2401–2403.
82. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Там же. 1988. Т. 61. № 7. С. 1648–1650.
83. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Чуднова В.М. // Там же. 1988. Т. 61. № 7. С. 1646–1648.
84. Kossmehl G., Volkheimer J., Schafer H. // Makromol. Chem. 1989. V. 190. № 6. Р. 1253–1262.
85. Lebdūška J., Šniparek M., Kaspar K. // Chem. prum. 1986. V. 36. N 9. Р. 472–475.
86. Лавров Н.А., Гринберг Н.М. // Хим.-техн. свойства и применение пластмасс. Л., 1988. С. 37–40.
87. Консулов В., Кирова Д., Грозева Н. // Химия и индустрия. 1987. Т. 59. № 5. С. 216–218.
88. Whitlock L.R., Wheeler L.M. // J. Chromatogr. 1986. V. 368. № 1. Р. 125–134.
89. Foss R.P. Пат. 4749762 США // РЖХим. 1989. 7С622П.
90. Yada A., Matsumoto Sh., Kawamori Y., Adachi Y. Пат. 4762862 США // Там же. 1989. 13С514П.

91. Ramakrishna M.S., Deshpande D.D., Babu G.N. // *Angew. Makromol. Chem.* 1985. V. 130. P. 171–178.
92. Лисовцева Н.А., Зверева Г.Ф., Дубинкина Г.В. // Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация»: Тез. докл. Горький, 1989. С. 19.
93. Тани С., Кого К., Нодзаки Ю., Осима К. Заявка 198606 Япония // РЖХим. 1990. 6С557П.
94. Nabeshima Y., Tsuruta T. // *Makromol. Chem.* 1989. V. 190. № 7. P. 1635–1647.
95. Briche D., Guymond D., Persisse Ph., Pouget J.P. Заявка 2601023 Франция // РЖХим. 1989. 7С620П.
96. Katath V.R. Пат. 4777280 США // Там же. 1989. 13С511П.
97. Goertz H.-H., Oftring A., Voget F. Заявка 3725449 ФРГ // Там же. 1989. 22С556П.
98. Grenier-Loustalot M.F., Audenaert M., Boutillier J., Lecaheux D. // *Eur. Polym. J.* 1989. V. 25. № 4. P. 411–418.
99. Заикина О.С., Романив С.М. // Вторая конф. молодых ученых химических факультетов РПИ и ЛГУ. Рига, 1987. С. 68.
100. Суберляк О.В., Заикина О.С., Романив С.М. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1989. № 41. С. 51–54.
101. Egbow S.H.O. // *Angew. Makromol. Chem.* 1987. V. 148. № 2329. P. 79–86.
102. Мураи О., Сакаи Т. Заявка 1110506 Япония // РЖХим. 1990. 6С562П.
103. Yansen B., Ellinghorst G. // *J. Biomed. Mater. Res.* 1985. V. 19. № 9. P. 1085–1099.
104. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Сошко А.И. Закономерности фотополимеризации жидких композиций на основе 2-оксиптилтакрилата и поливинилпирролидона. Киев, 1985. 7 с. – Деп. в УкрНИИТИ 23.08.85. № 1515.
105. Шекета М.Л., Бардак Б.И. // Материалы 3-й конф. молодых ученых химико-технологического факультета РПИ. Рига, 1989. С. 78.
106. Суберляк О.В., Шекета М.Л. // Пласт. массы. 1989. № 8. С. 15–17.
107. Суберляк О.В., Шекета М.Л., Сошко А.И. // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. № 8. С. 1877–1880.
108. Курило М.С., Цюнок М.М., Блажковский М.М. // Вестн. Львов. политехн. ин-та. 1989. № 231. С. 31–33.
109. Суберляк О.В., Порецкая М.Ш., Яремко Г.М. // Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. № 10. С. 1109–1111.
110. Fang Yue-e, Shi Tianyi, Wang Wenfeng, Shi Fang // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 38. № 5. P. 821–828.
111. Coupek J., Vozka Š., Frydrychova A., Šmigol V. А.с. 260852 ЧССР // РЖХим. 1990. 4С667П.
112. Das Suruya K., Porter S., Dowbenko R. Заявка 0307504 ЕПВ // Там же. 1990. 4С666П.
113. Лавров Н.А. // Хим.-технол. свойства и применение пластмасс. Л., 1988. С. 32–37.
114. Ševčík S., Stamberg J., Schmidt P. // *J. Polym. Sci. C.* 1967. № 16. P. 821–831.
115. Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 1984. № 8. С. 55–57.
116. Ибрагимов Ф., Усманов Т.И., Гафуров Т.Г. // Высокомолек. соединения. 1970. Т. А12. № 11. С. 2621–2624.
117. Лавров Н.А., Чуднова В.М., Николаев А.Ф. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. № 7. С. 1554–1558.
118. Николаев А.Ф., Лавров Н.А., Бондаренко С.Г., Бондаренко В. А.с. 891689 СССР // Открытия. Изобретения. 1981. № 47. С. 111.
119. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Соломатин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 11. С. 2616–2618.
120. Лавров Н.А., Бондаренко В.М., Николаев А.Ф., Саутин С.Н. // Высокомолек. соединения. 1981. Т. 23. С. 142–144.
121. Лавров Н.А., Николаев А.Ф., Соломатин Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. № 1. С. 167–170.
122. Schössler W., Coupek J., Niepe F. Пат. 256720 ГДР // РЖХим. 1988. 22С569П.
123. Kahovec J., Jelinkova M., Čoupek J. // *Polym. Bull.* 1987. V. 18. № 6. P. 495–499.
124. Van de Mark M.R., Lian N.D., Brandon M., Eckstein E.C. // *J. Polym. Sci.* 1987. V. C25. № 8. P. 327–330.
125. Kahovec J., Jelinkova M., Čoupek J. А.с. 253004 ЧССР // РЖХим. 1989. 13С512П.
126. Jelinkova M., Kahovec J., Čoupek J. А.с. 251117 ЧССР // Там же. 1989. 3С669П.

127. *Takahashi Y., Foyle V., Guillet J.E.* // IUPAC 32-nd Int. Symp. Macromol. Kyoto: Prepr-Kyoto, 1988. P. 185.
128. *Лавров Н.А., Николаев А.Ф.* // Пласт. массы. 1984. № 4. С. 10–12.
129. *Wichterle O., Lim D.* // Nature. 1960. V. 185. P. 117.
130. *Лавров Н.А.* // Хим.-технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1987. С. 26–36.
131. *Лавров Н.А.* // Там же. 1989. С. 77–84.
132. *Стародубцев С.Г., Бойко О.К., Павлова Н.Р., Кабанов В.А.* // Пласт. массы. 1985. № 1. С. 30–33.
133. *Vacik J., Obereigner B., Souckova D., Kudelkova J., Smetana K.* // IUPAC 32-nd Int. Symp. Macromol. Kyoto: Prepr.-Kyoto, 1988. P. 591.
134. *Суберляк О.В., Заикина О.С., Тхир И.Г., Сошко А.И.* // Пласт. массы. 1985. № 11. С. 27–29.
135. *Singh H., Vasudeva P., Pay A.R.* // J. Sci. and Ind. Res. 1980. V. 39. № 3. P. 162–171.
136. *Yoshida P., Kumakura M., Kaetsu I.* // J. Macromol. Sci. A. Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 555–569.
137. *Kumakura M., Kaetsu I.* // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. № 8. P. 609–613.
138. *Kumakura M., Kaetsu I.* // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. № 12. P. 3759–3765.
139. *Kumakura M., Kaetsu I.* // J. Dispers. Sci. and Technol. 1983. V. 34. № 2. P. 147–159.
140. *Mueller K.F., Good W.R.* // AIChE Symp. Sec. 1981. V. 77. № 206. P. 42–51.
141. *Collett J.M., Attwood D., Wodd J.M.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 1. P. 62–63.
142. *Franson N.M., Peppas N.A.* // Ibid. 1983. V. 24. № 1. P. 53–54.
143. *Kopeček J.* // Abstr. Pap., 194-th ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.) New Orlean, 1987. P. 753.
144. *Me Jain J.H., Jarrett R.D.* Пат. 4737544 США // РЖХим. 1989. 7С629П.
145. *Migliaresi C., Nicodemo L., Nicolais L., Passerini P.* // J. Biomed. Mater. Res. 1984. V. 18. № 2. P. 137–146.
146. *Migliaresi C., Nicodemo L., Nicolais L., Passerini P.* // Polymer. 1984. V. 25. № 3. P. 686–689.
147. *Лавров Н.А., Кузьмина С.А., Виноградов М.В.* // Хим.-технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1989. С. 148–151.
148. *Pinchuk L., Eckstein E.C., Van de Mark M.R.* // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 5. P. 1749–1760.
149. *Verhoeven J., Scheffer R., Bowstra J.A., Junginger H.E.* // Polymer. 1989. V. 30. № 10. P. 1946–1950.
150. *Pinchuk L., Eckstein E.C.* // J. Biomed. Mater. Res. 1981. V. 15. № 2. P. 183–189.
151. *Ito K., Masuda Y., Shintani T.* // Polym. J. 1983. V. 15. № 8. P. 557–583.
152. *Refogo M.F., Leong F.L.* // IUPAC 28-th Macromol. Symp. S. 1. Amherst. 1982. P. 725.
153. *Тхир И.Г., Суберляк О.В., Стадник В.П., Сошко А.И.* // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 10. С. 2250–2254.
154. *Wisniewski S., Wan Kim Sung* // J. Membr. Sci. 1980. V. 6. № 3. P. 299–308.
155. *Yoon S.C., Jhon M.S.* // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 12. P. 4661–4668.
156. *Lamberti E.V., Evangelista R., Wheatley M.A. et al.* // Polym. Biometer. Proc. Symp. N.Y.; L., 1984. P. 39–50.
157. *Фукуда Т., Такэути Й., Фукумори Й.* Заявка 1113322 Япония // РЖХим. 1990. 5С566П.
158. *Ahne H., Plundrich W.* Заявка 3630954 ФРГ // Там же. 1989. 3С668П.

Институт нефтехимических
процессов АН Азербайджана

HYDROPHILIC POLYMERS AND COPOLYMERS OF OXYALKYL ETHERS OF (METH)ACRYLIC ACID: SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION

Asadov Z.G., Alyev V.S.

The review covers the literature and patent data on the preparation of oxyalkyl ethers of acrylic and methacrylic acids by catalytic interaction of the last with alkylene oxides, or by the radical (co)polymerisation of the synthesized monomer ethers and the chemical modification of the (co)polymerisation process. The various physico-chemical properties of (co)polymers on the basis of oxyalkyl ethers of acrylic and methacrylic acid have been described. The major trends and prospects of application of the prepared high-molecular products in the various fields have been shown.

The bibliography contains 158 references.