

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2003, том 45, № 3, с. 373–382

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.538.141

#### КОНТРОЛИРУЕМАЯ ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СО СТИРОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИНА КОБАЛЬТА<sup>1</sup>

© 2003 г. С. В. Курмаз, М. Л. Бубнова, Е. О. Перепелицина, В. П. Рошупкин

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

Поступила в редакцию 25.07.2002 г.

Принята в печать 17.10.2002 г.

Показано, что комплекс порфирина кобальта является эффективным регулятором трехмерной радикальной полимеризации диметакрилата этиленгликоля и его сополимеризации со стиролом благодаря реакциям каталитической передачи цепи, каталитического ингибирования и обратимого распада связи Со–С. В присутствии порфирина кобальта падает скорость реакции, сдвигается гель–эффект в область более высоких конверсий и изменяется структура образующейся полимерной сетки. Структурно-кинетический эффект порфирина кобальта обусловлен образованием низкомолекулярных полимеров, несущих большое число “подвешенных” метакрильных групп. Это приводит к увеличению вклада реакции межмолекулярного сшивания по сравнению с реакцией внутримолекулярной циклизации и, как следствие, к формированию более однородной структуры сетки, чем в случае обычной трехмерной полимеризации.

Управление процессами трехмерной радикальной полимеризации полифункциональных метакрилатов представляет специфическую проблему из-за тесной взаимосвязи кинетики химических реакций со сложной структурно-физической эволюцией реакционной среды [1, 2]. Цель настоящей работы – исследование возможности управления процессами трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации с помощью комплекса порфирина кобальта (Со(II)П). Исследования [3–6] показали, что радикальная полимеризация диметакрилатов в присутствии Со(II)П сопровождается реакцией каталитической передачи цепи и приводит к образованию коротких полиметакрилатных

цепей, несущих на каждом звене “подвешенные” метакрильные группы (ПМГ). Можно было ожидать, что реакция каталитической передачи цепи будет подавлять внутримолекулярную циклизацию и тем самым устранять топологические причины для развития реакции по микрогетерогенному механизму.

Объектами исследования были выбраны процессы полимеризации диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) и его сополимеризации со стиролом, проводимые как в обычных условиях, так и в присутствии Со(II)П. О влиянии реакции каталитической передачи цепи и других реакций, протекающих в присутствии Со(II)П, на формирование структуры полимеров и сополимеров судили по изменению кинетики полимеризации. Дополнительные данные о структурообразующей роли этих реакций были получены путем сравнитель-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33259) и 6-го Конкурса-экспертизы молодых ученых РАН (проект 144).

E-mail: skurmaz@icp.ac.ru (Курмаз Светлана Викторовна).

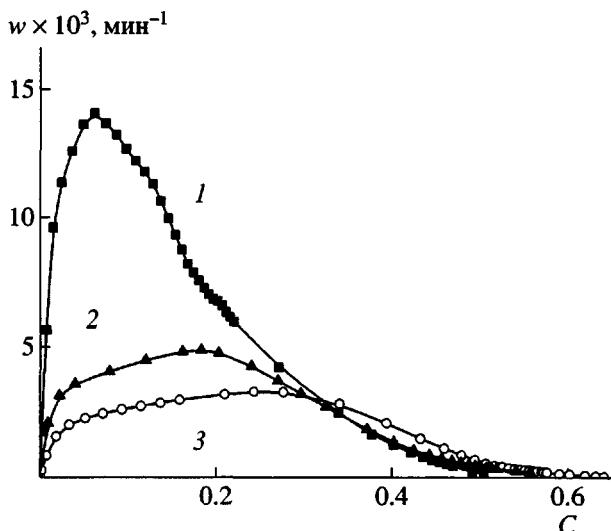


Рис. 1. Кинетика полимеризации ДМЭГ в отсутствие (1) и в присутствии  $6 \times 10^{-4}$  (2),  $3 \times 10^{-3}$  моль/л СоА(II)П (3).  $T = 60^\circ\text{C}$ . [ДАК] =  $6.4 \times 10^{-3}$  моль/л.  $C$  – конверсия.

ного исследования сорбционных и физико-механических свойств полимеров, синтезированных в обычных условиях и в присутствии СоА(II)П.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику полимеризации и сополимеризации изучали методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1. Методы расчета конверсии двойных связей и скоростей полимеризации и сополимеризации описаны в работе [7]. Содержание остаточных связей  $\text{C}=\text{C}$  в полученных полимерах и сополимерах определяли также методом ИК-спектроскопии. Структуру полученных сополимеров исследовали методом сорбции паров бензола и воды при атмосферном давлении и  $20^\circ\text{C}$ . Механические свойства полимеров и сополимеров изучали в режиме одноосного сжатия. Для получения диаграмм деформация–напряжение использовали консистометр Хепплера и цилиндрические образцы полимеров и сополимеров высотой 5 и диаметром 3 мм.

Стирол очищали от ингибитора 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  и перегоняли под вакуумом. ДМЭГ ("Aldrich") применяли без дополнительной очистки. Инициатором служил ДАК. Полимеризацию и сополимеризацию проводили при  $60^\circ\text{C}$  в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и разморажива-

ния реакционной смеси. Для сополимеризации использовали смеси ДМЭГ со стиролом состава 4 : 1 и 1 : 1 в расчете на двойные связи.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### Кинетика полимеризации ДМЭГ и формирование структуры полимера

На рис. 1 представлены зависимости приведенной скорости полимеризации  $w$  ДМЭГ от степени конверсии двойных связей  $C$  для обычной полимеризации и для полимеризации в присутствии СоА(II)П. Видно, что добавки СоА(II)П не только в несколько раз уменьшают скорость полимеризации ДМЭГ, но и существенно изменяют форму кинетической кривой. Это указывает на то, что реакция каталитической передачи цепи оказывает значительное влияние на формирование структуры сетчатого полимера.

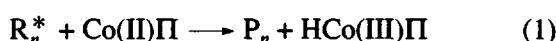
Важную информацию о связи кинетики полимеризации со свойствами реакционной среды дает анализ поведения производной  $dw/dC$ , характеризующей темп автоускорения. Согласно работе [8], при линейной полимеризации MMA величина  $dw/dC$  прогрессивно увеличивается до конверсии  $C = 66\%$ , после чего темп автоускорения начинает уменьшаться, и после достижения максимального значения  $w$  при  $C = 78\%$  происходит резкое падение скорости реакции. При полимеризации ДМЭГ (рис. 1) величина  $dw/dC$ , напротив, прогрессивно уменьшается во всем коротком интервале автоускорения, а область конверсии двойных связей, полимеризующихся в режиме автоторможения, намного шире, чем в случае линейной полимеризации MMA. Эти особенности трехмерной полимеризации обусловлены микрогетерогенностью реакционной среды и образованием ПМГ.

В работе [9] прямыми экспериментами показано, что до момента гелеобразования, которое наступает при конверсии около 15%, полимеризация ДМЭГ осуществляется путем роста разветвленных макромолекул и микрогелевых частиц, несущих большое число ПМГ. Естественно, что подвижность и эффективная реакционная способность ПМГ ниже, чем у исходного ДМЭГ. Поэтому микрогелевую частицу можно представить в виде микрореактора с двумя зонами реакции: "быстрой" – на поверхности частицы и "медленной" – внутри [10]. При этом быстрая реакция идет со скоростью  $w_1$  путем присоединения моле-

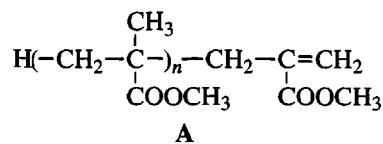
кул ДМЭГ к радикалам  $R^*$ , локализованным на поверхности частиц и не способным к реакции рекомбинации с аналогичными радикалами других частиц. Образующиеся при этом ПМГ оказываются замурованными внутри микрогелевых частиц, где участвуют в медленной реакции полимеризации со скоростью  $w_2$  в режиме реакционной диффузии. Очевидно, что вклад быстрой реакции в общую скорость процесса  $w = w_1 + w_2$  с увеличением общей поверхности частиц сначала возрастает, а после начала сращивания частиц в макроГель убывает. В то же время вклад медленной реакции повышается по мере расхода ДМЭГ и накопления ПМГ и начинает превалировать по ходу процесса. Это проявляется в прогрессивном уменьшении производной  $dw/dC$  с самого начала полимеризации ДМЭГ и в широкой области конверсий, где реакция идет в режиме автоторможения. Поскольку форма кинетической зависимости  $w = w(C)$  в случае трехмерной полимеризации определяется процессами формирования структуры сетчатого полимера, ее изменение использовалось в работе для анализа особенностей структурообразования полимеров и сополимеров в присутствии  $\text{Co(II)P}$ .

Из рис. 1 видно, что добавки  $\text{Co(II)P}$  приводят к существенному уменьшению гель-эффекта при полимеризации ДМЭГ. При содержании  $3 \times 10^{-3}$  моль/л  $\text{Co(II)P}$  большая часть двойных связей полимеризуется практически с постоянной скоростью. Это свидетельствует о том, что реакция катализитической передачи цепи существенно ограничивает развитие микрогетерогенности реакционной среды, которая является причиной гель-эффекта в трехмерной радикальной полимеризации.

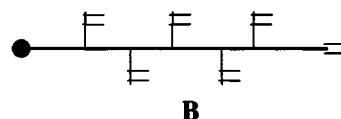
Известно, что в ходе линейной полимеризации MMA комплексы  $\text{Co(II)P}$  катализируют реакцию передачи цепи от С-третичного метакрильного полимерного радикала  $R_n^*$  к мономеру путем последовательных реакций



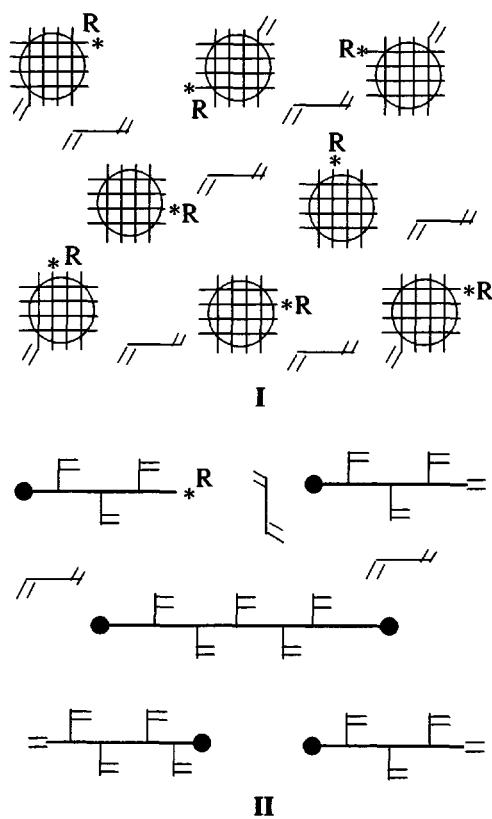
приводя к образованию ненасыщенных макромономеров  $P_n$  [11]



В отличие от MMA полимеризация олигомерных диметакрилатов в присутствии  $\text{Co(II)P}$  сопровождается образованием мультифункциональных олигомеров В, несущих "подвешенные" метакрильные группы [6]



Олигомеры В, синтезируемые *in situ* в результате реакции катализитической передачи цепи, коренным образом изменяют ход процесса по сравнению с обычной трехмерной полимеризацией, где в качестве промежуточных соединений выступают микрогелевые частицы. Различия в структуре реакционной среды в случае обычной полимеризации (I) и при наличии реакции катализитической передачи цепи (II) показаны на схеме



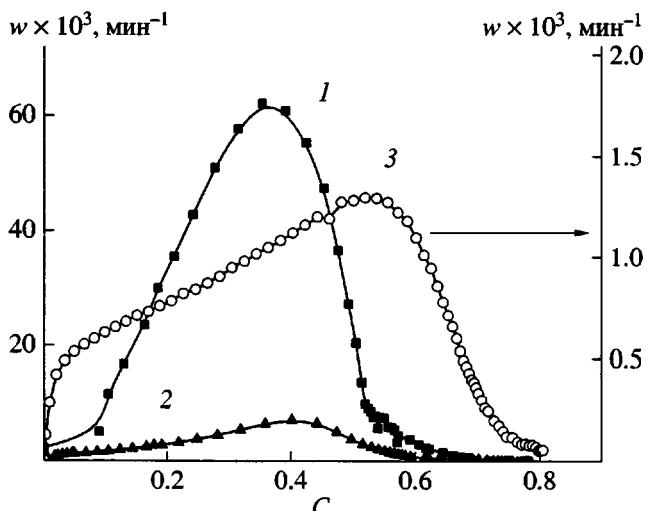


Рис. 2. Кинетика сополимеризации ДМЭГ со стиролом (4 : 1) в отсутствие (1) и в присутствии  $3.4 \times 10^{-4}$  (2),  $3.8 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)П (3). [ДАК] =  $6.4 \times 10^{-3}$  моль/л.  $T = 60^\circ\text{C}$ .

При обычной микрогетерогенной полимеризации в реакционной среде I происходит дифференциация химического превращения на зону быстрой реакции “фронтальной” полимеризации ДМЭГ на поверхности частиц и зону медленной реакции полимеризации ПМГ внутри частиц. Как отмечалось выше, микрогетерогенность реакционной среды является причиной раннего начала гель-эффекта в трехмерной полимеризации, а относительное изменение объемов “быстрого” и “медленного” реагентов определяет особенности зависимости приведенной скорости полимеризации от степени конверсии (рис. 1, кривая 1).

В присутствии порфирина кобальта реакция каталитической передачи цепи препятствует образованию частиц микрогеля и развитию гель-эффекта, о чем свидетельствуют экспериментальные данные рис. 1. При этом реакционную среду можно представить как квазигомогенный раствор II мультифункциональных олигомеров В в исходном ДМЭГ. Нивелирование эффективной реакционной способности ПМГ и метакрильных групп ДМЭГ в среде II по сравнению с микрогетерогенной средой I приводит к тому, что при большом содержании Co(II)П полимеризация в широком интервале конверсий протекает с квазистоянной скоростью (рис. 1, кривая 3).

### Кинетика сополимеризации ДМЭГ со стиролом и формирование структуры сополимеров

На рис. 2 представлены зависимости приведенной скорости сополимеризации от конверсии двойных связей для смеси ДМЭГ со стиролом состава 4 : 1 в обычных условиях и в присутствии добавок Co(II)П. Из сравнения кривых 1 (рис. 1 и 2) видно, что относительно небольшая добавка стирола к ДМЭГ существенно меняет кинетику процесса. Так, скорость сополимеризации возрастает в несколько раз по сравнению со скоростью полимеризации ДМЭГ, а максимум скорости и последующее автоторможение реакции сдвигаются в область высоких конверсий. При этом величина  $dw/dC$ , характеризующая темп увеличения скорости сополимеризации, остается практически постоянной во всем интервале автоускорения, тогда как при полимеризации ДМЭГ она уменьшается.

Следует отметить, что аналогичные изменения, к которым следует добавить и увеличение предельных конверсий, наблюдаются и в кинетике трехмерной гомополимеризации при переходе от ДМЭГ к диметакрилатам с большей длиной олигомерного блока [12]. Эти изменения обычно связывают с увеличением подвижности ПМГ, присоединенных к каркасу сетки более длинным спейсером. Тот факт, что добавка стирола к ДМЭГ оказывает на кинетику процесса сходное влияние, позволяет сделать вывод, что встраивание звеньев стирола также заметно увеличивает подвижность сетки и эффективную реакционную способность ПМГ.

Из сравнения рис. 1 и 2 видно, что между влиянием добавок Co(II)П на процессы полимеризации ДМЭГ и сополимеризации ДМЭГ со стиролом есть существенные различия. Так, например, при содержании в реакционной смеси  $3.8 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)П величина  $w_{\max}$  в случае сополимеризации уменьшается в 50 раз, тогда как при полимеризации ДМЭГ — только в 4.5 раза. Таким образом, введение стирола в качестве сомономера позволяет дополнительно влиять на процесс трехмерной сополимеризации через специфику взаимодействия С-вторичных концевых радикалов стирольных звеньев с Co(II)П.

Известно [13], что в случае полимеризации стирола коэффициент передачи цепи от полимерного радикала к мономеру на порядок меньше, чем в случае полимеризации MMA. Это обуслов-

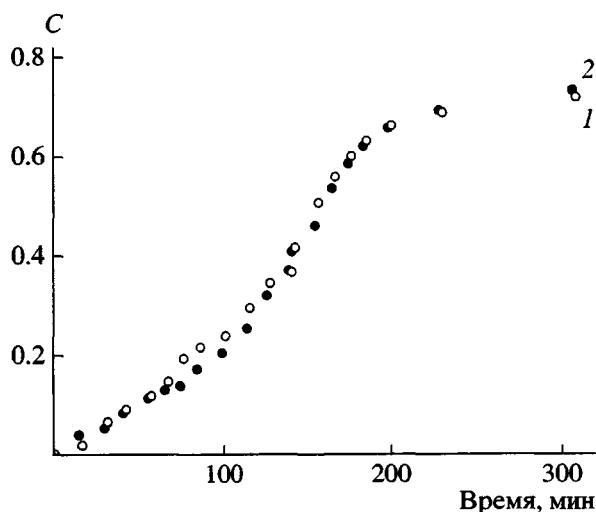
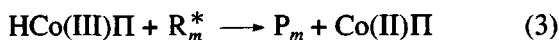
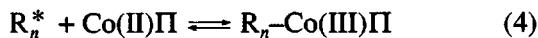


Рис. 3. Изменение конверсии ДМЭГ (1) и стирола (2) во времени при сополимеризации смеси состава 1 : 1. Инициатор – дициклогексилпероксидикарбонат (5 мас. %).  $T = 30^\circ\text{C}$ .

лено наличием конкурирующей реакции каталического ингибирования



и образованием лабильной связи кобальт–углерод



При этом обратимая диссоциация связи Co–C может приводить к регенерации растущего ПС-радикала, что соответствует переходу реакции к режиму “живой” радикальной полимеризации [14].

Рассмотренные реакции значительно замедляют скорость сополимеризации ДМЭГ со стиролом в присутствии Co(II)P, однако слабо влияют на форму кинетической кривой  $w(C)$ . Сохранение формы кинетической кривой свидетельствует о том, что добавки Co(II)P не оказывают существенного влияния на формирование сетчатой структуры образующегося сополимера.

Трехмерная сополимеризация ДМЭГ со стиролом состава 1 : 1 в расчете на двойные связи представляет особый интерес, поскольку протекает в азеотропном режиме. Это следует из рис. 3, на котором представлены кривые конверсии двойных связей метакрильных групп и стирола при  $30^\circ\text{C}$ , полученные методом ИК-спектроскопии. Сополимеризацию исследовали непосредственно в кювете спектрофотометра. При этом кинетику расхода ме-

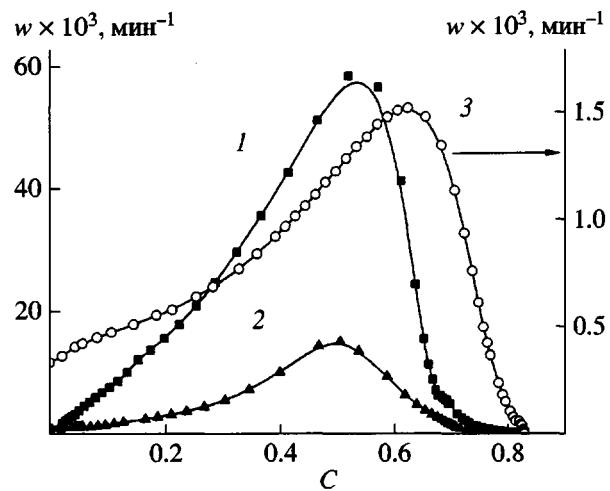


Рис. 4. Кинетика сополимеризации ДМЭГ со стиролом (1 : 1) в отсутствие (1) и в присутствии  $2.7 \times 10^{-4}$  (2),  $3.3 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)P (3). [ДАК] =  $= 6.4 \times 10^{-3}$  моль/л.  $T = 60^\circ\text{C}$ .

такрильных групп ДМЭГ регистрировали по уменьшению оптической плотности полос  $812 \text{ cm}^{-1}$ , а стирола –  $907 \text{ cm}^{-1}$ , относящихся к деформационным колебаниям атомов H при двойных связях. Видно, что скорость расхода метакрильных групп и стирола в широком диапазоне конверсий практически одинакова. Это свидетельствует о том, что при выбранных условиях сополимеризация проходит в азеотропном режиме и состав образующегося сополимера остается постоянным по ходу процесса и равным составу исходной смеси. Исключением является только область предельных конверсий, где из-за возрастающих диффузионных ограничений скорость сополимеризации более подвижных молекул стирола начинает превышать скорость сополимеризации метакрильных групп.

В работе [12] было показано, что после кинетической остановки процесса сополимеризации ДМЭГ со стиролом повышение температуры приводит к размораживанию молекулярной подвижности и продолжению реакции. Поэтому естественно предположить, что при температуре  $60^\circ\text{C}$ , при которой проводили калориметрические исследования сополимеризации ДМЭГ со стиролом (рис. 4), процесс должен проходить в азеотропном режиме в более широком интервале конверсий, чем при  $30^\circ\text{C}$  (рис. 3).

Из рис. 4 (кривая 1) видно, что обычная сополимеризация смеси ДМЭГ со стиролом состава 1 : 1

характеризуется постоянным ускорением до конверсии  $C = 10\%$ , а затем величина производной  $dw/dC$  начинает возрастать. Такое кинетическое поведение отличается как от гомополимеризации ДМЭГ, так и от сополимеризации смеси ДМЭГ со стиролом состава 4 : 1 (ср. рис. 1 и 2, кривые I). Оно свидетельствует о том, что при составе мономерной смеси 1 : 1 структурирование среды на стадии автоускорения не оказывает тормозящего влияния на реакцию роста цепей. При этом переход от постоянного значения производной  $dw/dC$  к ее возрастанию может быть обусловлен уменьшением константы обрыва макрорадикалов при сшивании отдельных микрогелевых частиц в единый макрогель. Следует также отметить, что увеличение содержания стирола приводит к сдвигу  $w_{max}$  в сторону более высоких конверсий и к сужению интервала конверсий, в котором происходит автоторможение и остановка процесса. Это указывает на то, что трехмерная азеотропная сополимеризация ДМЭГ со стиролом отличается более высокой кинетической и структурной однородностью реакционной среды.

Из сравнения данных, представленных на рис. 2 и 4, видно, что влияние добавок Co(II)П на сополимеризацию смесей ДМЭГ со стиролом носит достаточно универсальный характер, проявляющийся в значительном уменьшении общей скорости процесса при сохранении формы кинетических кривых. Под влиянием добавки Co(II)П  $w_{max}$  также смещается в область более высоких конверсий и возрастает предельная конверсия двойных связей. Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии добавок Co(II)П реакция сеткообразования в меньшей степени испытывает диффузионные ограничения, чем при обычной сополимеризации. Естественно предположить, что, как и в случае гомополимеризации ДМЭГ, это вызвано изменением структуры реакционной среды I → II, показанным на схеме.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что состав смеси ДМЭГ–стирол значительно влияет как на обычную сополимеризацию, так и на сополимеризацию в присутствии добавок Co(II)П благодаря различию относительному вкладу реакций (1)–(4).

Учитывая, что кинетика трехмерной полимеризации определяется процессами структурообразования в реакционной среде, можно было ожидать,

что добавки Co(II)П, оказывающие сильное влияние на кинетику сополимеризации ДМЭГ со стиролом, как регуляторы роста полимерных цепей, приведут и к модификации структуры образующихся сетчатых сополимеров на топологическом (молекулярном) и на морфологическом (надмолекулярном) уровнях. Для проверки этого предположения было проведено сравнительное исследование сополимеров, полученных в обычных условиях и в присутствии добавок Co(II)П. Исследование включало диффузионное зондирование сополимеров и снятие диаграмм напряжение–деформация в режиме одноосного сжатия. Учитывая, что свойства сетчатых сополимеров зависят от конверсии двойных связей, были исследованы образцы с близким уровнем остаточной ненасыщенности. Выравнивание конверсий проводили путем дополнительной полимеризации образцов в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C. Конверсию двойных связей C, определяли методом ИК-спектроскопии [15] и по плотности полимеров флотационным методом.

#### Диффузионное зондирование сополимеров ДМЭГ со стиролом

Диффузионное зондирование сополимеров осуществляли измерением кинетики сорбции паров бензола и воды при 20°C. Различия в размерах молекул бензола и воды и в их сродстве к стирольным и метакрилатным звеньям давали возможность получить информацию об особенностях молекулярной упаковки и межмолекулярных взаимодействий в исследованных сополимерах.

На рис. 5а представлены кинетические кривые сорбции бензола сополимерами различного состава, полученными в обычных условиях и в присутствии добавок Co(II)П. Поскольку все исследованные сополимеры благодаря отжигу имели близкие конверсии, различия в их сорбционной способности, по-видимому, обусловлены структурными различиями полимерных сеток. Из сравнения кривых I и I' видно, что сополимер ДМЭГ со стиролом состава 4 : 1 сорбирует бензол намного более активно, чем сополимер состава 1 : 1. Этот факт представляется весьма неожиданным, учитывая более высокое термодинамическое сродство бензола к стирольным звеньям сополимера. Причиной аномально высокой сорбции бензола сополимером состава 4 : 1 могут быть дефекты молекулярной упаковки, связанные с разрыхляющим влияни-

ем химических сшивок в густосетчатом полимере [16] и образованием малых циклов вследствие реакции внутримолекулярного сшивания [17]. Оба фактора, возможно, не играют существенной роли в случае сополимера состава 1 : 1, который, судя по невысокому уровню сорбции бензола, характеризуется более однородной молекулярной упаковкой. Важное значение для формирования более однородной структуры сополимера состава 1 : 1 имеет, вероятно, и азеотропный характер сополимеризации.

Из рис. 5а видно, что сополимеры ДМЭГ со стиролом, полученные в присутствии добавок Co(II)П, сорбируют бензол в значительно меньшей степени, чем обычные сополимеры. При этом добавки Co(II)П могут полностью устранить различия в сорбционной способности сополимеров состава 4 : 1 и 1 : 1 (ср. кривые 3 и 2' на рис. 5а). По-видимому, это обусловлено тем, что добавки Co(II)П благодаря реакциям (1)–(4) переводят процесс сополимеризации из микрогетерогенного режима I в квазигомогенный II и способствуют формированию более однородной молекулярной упаковки полимерной сетки, уменьшая общее количество микропустот, размер которых позволяет включать молекулы бензола.

Сорбция воды сополимерами ДМЭГ со стиролом (рис. 5б) существенно отличается от сорбции бензола (рис. 5а). При переходе от бензола к воде наблюдается инверсия сорбционной способности сополимеров. Она проявляется в том, что сополимеры составов 4 : 1 и 1 : 1, полученные в обычных условиях и хорошо поглощающие бензол, практически совсем не поглощают воду. Учитывая, что размер молекул воды намного меньше, чем бензола, можно сделать вывод, что сорбция воды лимитируется не дефицитом свободного объема, а возможностью образования водородных связей между молекулами воды и сложноэфирными группами.

Высокая гидрофобность сополимеров, синтезированных в обычных условиях, свидетельствует о том, что особенности молекулярной структуры формирующихся сеток создают стерические препятствия для возникновения водородных связей. В качестве таких особенностей могут выступать стереорегулярность присоединения метакрильных групп и их конформация. Роль таких препятствий несколько ослабевает в сополи-

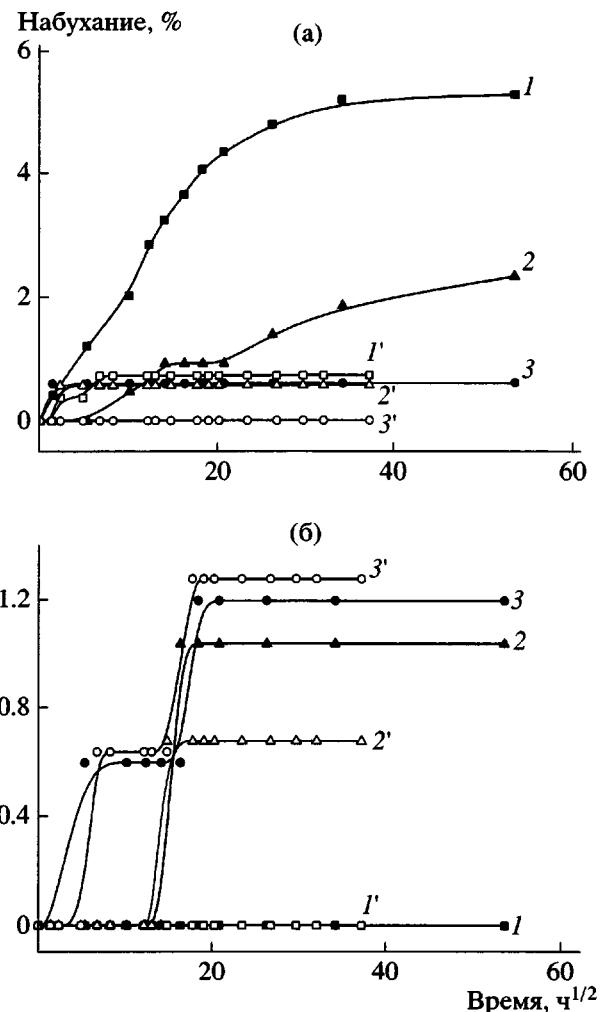
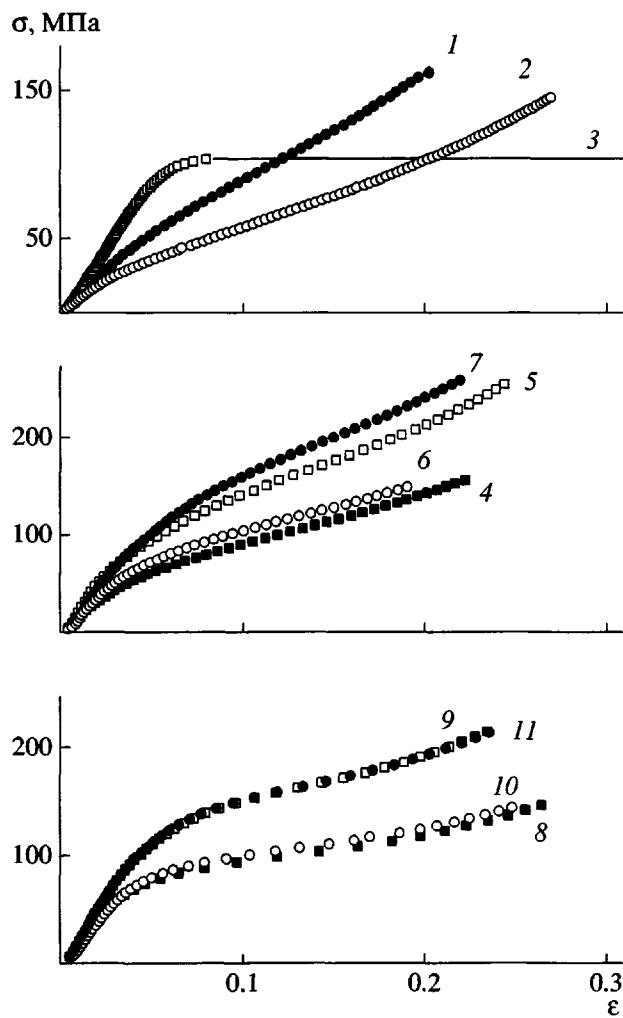


Рис. 5. Кинетика сорбции паров бензола (а) и воды (б) сополимерами ДМЭГ со стиролом состава 4 : 1, полученных в отсутствие (1) и в присутствии  $3.4 \times 10^{-4}$  (2),  $3.8 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)П (3), и состава 1 : 1, полученных в отсутствие (1') и в присутствии  $2.7 \times 10^{-4}$  (2'),  $3.3 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)П (3').

рах, полученных в присутствии Co(II)П, которые приобретают способность сорбировать около 1% воды. Причиной этого, по-видимому, является некоторое увеличение подвижности сетки за счет фрагментации полимерных цепей вследствие реакции каталитической передачи цепи. Следует отметить, что для некоторых из исследованных сополимеров наблюдалась двустадийная сорбция воды (рис. 5б, кривые 2 и 3'). Согласно работе [18], подобные аномалии обусловлены релаксацией внутренних напряжений, возникающих в полимерной матрице при диффузии сорбата.



**Рис. 6.** Диаграммы напряжение–деформация исследованных полимеров и сополимеров. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

#### Физико-механические свойства полимеров и сополимеров

На рис. 6 приведены диаграммы сжатия полимеров ДМЭГ, ПС и сополимеров ДМЭГ со стиролом различного состава. Деформация всех исследованных образцов практически полностью обратима и складывается из двух составляющих: упругой и вынужденной высокоэластической. Следуя работе [19], из наклонов начальных линейных участков диаграмм сжатия были определены эффективные модули упругости  $E_1$ , а из линейных участков диаграмм в области деформаций 10–20% – эффективные модули вынужденной высокоэластичности  $E_2$ . Полученные данные для образцов 1–11 приведены в таблице. Видно, что

отжиг сополимеров приводит к уменьшению остаточной ненасыщенности на ~10% и к существенному увеличению модулей  $E_1$  и  $E_2$ . Повышение жесткости сополимеров в процессе дополнительной полимеризации, вероятно, вызвано как уменьшением пластифицирующего эффекта остаточного мономера, так и некоторым ростом плотности сетки. Сравним далее свойства отожженных образцов, поскольку они являются предельно достижимыми физико-механическими характеристиками полученных полимерных материалов.

Из таблицы следует, что для исследованных образцов сополимеров, различающихся как составом исходной смеси ДМЭГ–стирол, так и конверсией двойных связей, модуль упругости  $E_1$  имеет более высокое значение, чем для полимера ДМЭГ и ПС. Неаддитивный вклад стирольных звеньев в величину  $E_1$  сополимеров, по-видимому, обусловлен тем, что они, встраиваясь между сложноэфирными группами, приводят к более однородному распределению сшивок в объеме полимерного тела. При этом, согласно данным ИК-спектроскопии, возрастает число возможных конформаций сложноэфирной группы, входящей в состав узла сетки. Увеличение конформационной подвижности узла сетки способствует более полной усадке и реализации межмолекулярных взаимодействий и, как следствие – увеличению  $E_1$ .

Полученные данные показывают важную роль подвижности каркаса полимерной сетки в реализации узлов физической сетки между потенциальными центрами сильных межмолекулярных взаимодействий и в увеличении плотности химической сетки. В гомополимере ДМЭГ баланс между физической и химической сеткой характеризуется довольно низким значением  $E_1$  и очень большим значением  $E_2$ , которое свидетельствует о высокой жесткости сетки. Для сравнения отметим, что полимер на основе диметакрилата бистриэтиленгликольфталата, согласно работе [19], имеет близкое с полимером ДМЭГ значение  $E_1 = 14 \times 10^2$  МПа и на порядок более низкое значение  $E_2 = 0.08$  МПа. При этом в первом случае легко достигается конверсия двойных связей, близкая к 100%, тогда как в случае ДМЭГ не удается поднять конверсию выше 60%. Отожженные образцы в ходе измерения физико-механических свойств полимеров ДМЭГ растрескиваются и разрушаются. Это указывает на высокий уровень вну-

Физико-механические характеристики полимеров ДМЭГ, ПС и сополимеров ДМЭГ со стиролом, полученных в обычных условиях и в присутствии Co(II)П

Образец, №	Полимер	Содержание Co(II)П, моль/л	Конверсия связей C=C, %	$E_1 \times 10^{-2}$	$E_2 \times 10^{-2}$	$E_1/E_2$
				МПа		
1	ДМЭГ		51.6	14.4	6.8	2.1
2	ДМЭГ	$3 \times 10^{-3}$	54.4*	9.5	4.3	2.2
3	ПС		100	19.5	0.04	500
4	ДМЭГ–стирол (4 : 1)		72.9	20.1	5.1	4.0
5	То же, после отжига		82.1	29.0	6.9	4.2
6	ДМЭГ–стирол (4 : 1)	$3.8 \times 10^{-3}$	78.8	21.2	4.9	4.3
7	То же, после отжига	$3.8 \times 10^{-3}$	86.4	26.5	7.7	3.4
8	ДМЭГ–стирол (1 : 1)		80.5	24.6	2.2	11.4
9	То же, после отжига		92.7	27.4	4.0	6.9
10	ДМЭГ–стирол (1 : 1)	$3.3 \times 10^{-3}$	84.7	22.9	2.5	9.2
11	То же, после отжига	$3.3 \times 10^{-3}$	92.6	28.4	3.9	7.2

\* Конверсия образца определена по плотности полимера.

тренних усадочных напряжений в полимере ДМЭГ, которые не могут релаксировать путем объемной усадки образующегося полимера из-за высокой жесткости сетки.

Разрыхляющий эффект химических шивок существенно ограничивает возможности получения на основе олигодиметакрилатов густосетчатых полимеров с высокими физико-механическими свойствами. За уменьшение масштабов этого эффекта путем увеличения длины олигомерного блока приходится, как показано выше, “платить” катастрофическим уменьшением  $E_2$ .

Из рис. 6 видно, что добавка Co(II)П приводит к существенной модификации физико-механических свойств полимера ДМЭГ. При этом наблюдается уменьшение как модуля упругости  $E_1$ , так и модуля вынужденной эластичности  $E_2$ , что свидетельствует о снижении уровня межмолекулярных взаимодействий и высокой молекулярной подвижности по сравнению с обычным полимером. Это является результатом фрагментации поли-

мерных цепей вследствие реакций каталитической передачи цепи (1)–(2) и образования особого типа сетки, состоящей из коротких метакрилатных цепей, сшитых олигомерными блоками. Этот вывод подтверждается исследованием конформационного состояния сложноэфирной группы полимера, полученного в присутствии Co(II)П, методом ИК-спектроскопии.

Вместе с тем из данных, приведенных в таблице, видно, что различия в свойствах сополимеров ДМЭГ со стиролом, синтезированных в обычных условиях и в присутствии Co(II)П, невелики. Это означает, что введение стирола и, как следствие, дополнительных реакций (3)–(4) приводит к снижению эффективности Co(II)П как модификатора физико-механических свойств сополимеров состава 4 : 1 и 1 : 1.

Авторы благодарны участникам Полимерного семинара ИПХФ РАН за обсуждение работы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roshchupkin V.P., Kurmaz S.V. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 30.
2. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Материалы VIII Междунар. конф. по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002". Черноголовка, 2002.
3. Озерковский Б.В., Плотников В.Д., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
4. Голиков И.В., Семянников В.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 304.
5. Курмаз С.В., Перепелицина Е.О., Бубнова М.Л., Рощупкин В.П. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Уфа: Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, 2002. Вып. 9. С. 309.
6. Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Estrina G.A., Roshchupkin V.P. // Mendeleev Commun. 2002. № 1. P. 21.
7. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
8. Траченко Д.В., Лачинов М.Б. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 109.
9. Chiu Y., Lee L. J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1995. V. 33. P. 257.
10. Рощупкин В.П., Озерковский Б.В., Карапетян З.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
11. Озерковский Б.В., Рощупкин В.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 165.
12. Курмаз С.В., Рощупкин В.П. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2001. Вып. 8. С. 168.
13. Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В., Рощупкин В.П., Ениколовов Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
14. Heuts J.P.A., Forster D.J., Davis T.P., Yamada B., Yamazoe H., Azukizawa M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 8. P. 2511.
15. Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Кочнева И.С. // Пласт. массы. 2002. № 3. С. 34.
16. Озерковский Б.В., Рощупкин В.П. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 657.
17. Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
18. Панков С.П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель. М.: Химия, 1981.
19. Бернацкий А.Д., Рабинович А.Л. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 6. С. 1060.

**Controlled Crosslinking Free-Radical Polymerization  
of Ethylene Glycol Dimethacrylate and Its Copolymerization  
with Styrene in the Presence of Cobalt Porphyrin**

**S. V. Kurmaz, M. L. Bubnova, E. O. Perepelitsina, and V. P. Roshchupkin**

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

**Abstract**—A cobalt porphyrin complex was shown to be an efficient regulator in the crosslinking free-radical polymerization of ethylene glycol dimethacrylate and its copolymerization with styrene due to the occurrence of reactions of catalytic chain transfer, catalytic inhibition, and reversible cleavage of a Co–C bond. In the presence of cobalt porphyrin, the rate of the process decreases, the gel effect shifts to higher conversions, and the structure of the resulting polymer network changes. The structural-kinetic effect of cobalt porphyrin is accounted for by the formation of low-molecular-mass polymers carrying a great number of pendant methacrylic groups. As a result, the contribution of the intermolecular crosslinking reaction increases as compared to the intramolecular cyclization reaction; as a consequence, the structure of the produced network is more uniform than that in the case of conventional crosslinking polymerization.