

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2004, том 46, № 1, с. 5–14

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:542.952

ТРЕХМЕРНАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИМЕТАКРИЛАТОВ, КОНТРОЛИРУЕМАЯ КАТАЛИЗАТОРОМ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ¹

© 2004 г. С. В. Курмаз, В. П. Рошупкин, М. Л. Бубнова, Е. О. Перепелицина

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

Поступила в редакцию 17.04.2003 г.
Принята в печать 04.07.2003 г.

Исследовано влияние порфирина кобальта на кинетику трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов этилен- и диэтиленгликоля, структуру и свойства полученных полимеров. Показано, что порфирина кобальта существенно влияет на кинетику полимеризации и строение сетчатых полимеров. Структурно-кинетический эффект, который зависит от содержания порфирина кобальта и строения исходного диметакрилата, обусловлен образованием промежуточных низкомолекулярных продуктов полимеризации – полифункциональных метакрилатов, имеющих “подвешенные” связи C=C, вследствие реакции каталитической передачи цепи. Низкомолекулярные продукты полимеризации диметакрилатов охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и ГПХ.

Трехмерная радикальная полимеризация полифункциональных соединений, содержащих две и более двойные связи наряду с реакцией роста цепей сопровождается реакциями циклизации, внутри- и межмолекулярного сшивания растущих полимерных цепей, приводящих к образованию разветвленных макромолекул и микрогелевых частиц [1–3].

Регулируя относительный вклад реакций роста цепей, циклизации и сшивания в общую конверсию связей C=C, можно управлять процессом формирования структуры образующегося сетчатого полимера. Эту задачу решают, используя передатчики цепи и сомономеры, способные к межмолекулярным взаимодействиям различного типа [4–6]. Так, в работе [5] установлено, что образование водородных связей между карбок-

сильными группами первичных цепей и растущего полимерного радикала при сополимеризации бензилметакрилата с 1,6-гександиолдиметакрилатом и 2-метакрилоилоксиэтилсукицинатом стимулирует реакцию межмолекулярного сшивания. Обратный эффект обнаружен в реакции сополимеризации аллилметакрилата с лаурилметакрилатом и стеарилметакрилатом в присутствии агента передачи цепи – лаурилмеркаптана. В работе [6] наблюдали подавление реакции межмолекулярного сшивания вследствие стерических ограничений объемистых заместителей лаурил- и стеарилметакрилата. В работах [3, 7, 8] показано, что при полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля добавки катализатора передачи цепи ограничивают длину первичных цепей и приводят к образованию олиго-n-метакрилатов, несущих большое число “подвешенных” метакрильных групп.

Цель настоящей работы состояла в исследовании возможности управления реакциями сеткообразования в процессах трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов этиленгликоля

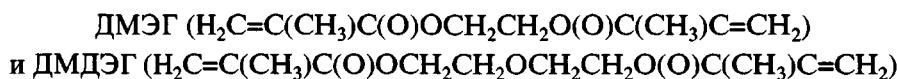
¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 01-03-33259, 01-03-33227) и 6-го Конкурса-экспертизы молодых ученых РАН (проект 144).

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

(ДМЭГ) и диэтиленгликоля (ДМДЭГ) с помощью порфирина кобальта (Со(II)П), известного в качестве эффективного катализатора передачи цепи [7–13]. Концентрация Со(II)П, который в отличие от обычного передатчика не расходовался и не входил в состав полимерных цепей, была ме-

нее 0.01 моль/л. Таким образом, структурно-кинетический эффект Со(II)П является результатом трансформации сетчатой структуры.

Использование в качестве объектов исследования



позволило изучить особенности реакции катализической передачи цепи в трехмерной радикальной полимеризации в зависимости от длины олигомерного блока исходного диметакрилата.

В настоящей работе изучена кинетика полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ в обычных условиях и в присутствии Со(II)П, а также выполнен комплекс структурных исследований полученных полимеров, которые включали диффузионное зондирование полимеров молекулами диффузантов различного размера и термодинамического сродства (бензол, вода), а также проведение физико-механических измерений в режиме одноосного сжатия. Это позволило установить корреляции между кинетикой реакции полимеризации и структурой образующегося сетчатого полимера. Методом ГПХ определены молекулярно-массовые характеристики низкомолекулярных растворимых продуктов полимеризации диметакрилатов, полученных в присутствии Со(II)П в растворителе ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМЭГ (“Aldrich”) и ДМДЭГ (“Lancaster”) применяли без дополнительной очистки. ДМФА очищали согласно методике [14]. Инициатором служил ДАК. В качестве катализитического передатчика цепи использовали тетраметилгематопорфирин кобальта IX. Полимеризацию проводили при 60°C в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и размораживания реакционной смеси.

Кинетику полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ изучали методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1. Методы расчета конверсии двойных связей и скоростей полимеризации описаны в работе [15].

Структуру полимеров исследовали методом сорбции паров бензола и воды при атмосферном давлении и 20°C. Механические свойства изучали в режиме одноосного сжатия. Диаграммы деформация–напряжение получали с помощью консистометра Хепплера. Для сорбционных и физико-механических измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой 5 и диаметром 3 мм.

Поскольку свойства сетчатых полимеров зависят от конверсии двойных связей, исследовали образцы с близким уровнем остаточной ненасыщенности. С этой целью проводили дополимеризацию – отжиг образцов в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C. Конверсию связей C=C в образцах определяли по плотности полимеров флотационным методом.

Анализ низкомолекулярных продуктов полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ выполняли методом ГПХ с помощью жидкостного хроматографа фирмы “Waters” (410-996), снабженного дифференциальным рефрактометром и фотометрическим детектором с диодной линейкой. Для ГПХ-анализа применяли набор из двух колонок (250 × 4 мм) с нормальной фазой – Силасорб SPN 600 (Set NA) и Лихросфер 500 (Set NB), обеспечивающих линейную калибровку для ПС-стандартов с $M \sim 200 - (5 \times 10^5)$. Элюентом служил оптически чистый ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. Для расчета ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов. Было показано, что величины ММ, вычисленные по элюентным объемам и по ПС-стандартам, практически совпадают, поэтому в дальнейшем применяли калибровки по ПС.

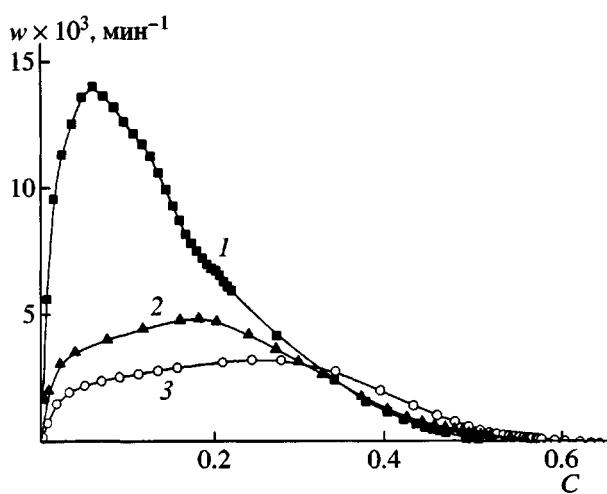


Рис. 1. Кинетика полимеризации ДМЭГ в отсутствие (1) и в присутствии 6×10^{-4} (2), 3×10^{-3} моль/л Co(II)П (3). $T = 60^\circ\text{C}$. [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация ДМЭГ и ДМДЭГ в обычных условиях и в присутствии Co(II)П

На рис. 1 и 2 представлены зависимости приведенных скоростей полимеризации w ДМЭГ и ДМДЭГ от конверсии C двойных связей в случае обычной полимеризации и в присутствии Co(II)П. Видно, что полимеризация диметакрилатов с самого начала протекает в режиме автоускорения с последующим переходом в стадию автоторможения (кривые 1). Это означает, что константы скорости реакций обрыва k_o и роста полимерных цепей k_p контролируются диффузией. Причиной этого является микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной полимеризации, которая протекает через стадию образования разветвленных макромолекул и микрогелевых частиц [1–3], несущих радикалы роста и большое количество “подвешенных” метакрильных групп, участвующих в реакциях циклизации и сшивки цепей.

Из сравнения рис. 1 и 2 (кривые 1) следует, что ДМДЭГ полимеризуется с более высокой скоростью w и достигает большей предельной конверсии C , чем ДМЭГ. Так, в случае ДМЭГ w_{\max} составляет 14×10^{-3} мин⁻¹ при конверсии $C = 6.2\%$, тогда как при полимеризации ДМДЭГ значение $w_{\max} = 74.9 \times 10^{-3}$ мин⁻¹ при $C = 25\%$. Этот результат напрямую коррелирует с различной длиной и конформационной подвижностью олигомерного блока в ДМЭГ и ДМДЭГ. Из полученных данных

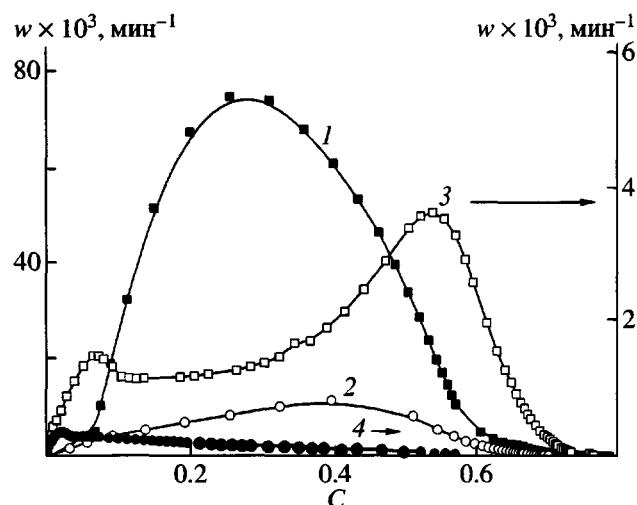
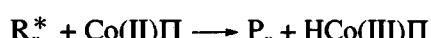


Рис. 2. Кинетика полимеризации ДМДЭГ в отсутствие (1) и в присутствии 6.5×10^{-4} (2), 3.3×10^{-3} (3) и 13×10^{-3} моль/л Co(II)П (4). $T = 60^\circ\text{C}$. [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л.

следует, что молекулярная подвижность и эффективная реакционная способность “подвешенных” двойных связей при полимеризации ДМДЭГ в отличие от ДМЭГ сохраняется высокой в широком интервале превращений. Этот результат согласуется с данными, полученными в работе [16], где при переходе от ДМЭГ к ДМТЭГ и ПЭГ 400 в процессе фотополимеризации наблюдали увеличение скорости полимеризации и предельной конверсии.

Из рис. 1 и 2 (кривые 2, 3) видно, что при добавлении Co(II)П существенно снижается скорость полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ, уменьшается масштаб гель-эффекта, и он смещается в область высоких конверсий. Это свидетельствует о резком ограничении длины полимерных цепей в присутствии Co(II)П вследствие реакции катализа передачи цепи:



где R_n^* и R_1^* – растущий полимерный и мономерный радикалы, М – мономер, HCo(III)П – гидрид, P_n – олигомер или полимер с концевой двойной связью, образовавшейся в результате передачи цепи от третичного атома углерода метакрильной группы полимерного радикала R_n^* к молекуле мономера.

При содержании $\text{Co(II)P} \sim 6 \times 10^{-4}$ моль/л в случае ДМЭГ и ДМДЭГ w_{\max} снижается в 3 и 8 раз соответственно. Можно предположить, что в условиях катализа передачи цепи образующиеся полимерные радикалы ДМДЭГ, обладая высокой подвижностью, быстрее рекомбинируют, чем в случае ДМЭГ. Это приводит к увеличению k_o , снижению гель-эффекта и максимальной скорости полимеризации. Другой причиной высокой эффективности катализа передачи цепи в случае ДМДЭГ может быть снижение плотности сшивания и увеличение подвижности длинных боковых цепей, вследствие чего вероятность внутримолекулярной передачи цепи на "подвешенные" двойные связи оказывается выше, чем в ДМЭГ.

Из рис. 1 (кривая 3) видно, что увеличение концентрации Co(II)P до 3×10^{-3} моль/л в реакционной среде приводит к тому, что большая часть двойных связей ДМЭГ полимеризуется практически с постоянной скоростью. Отличительной особенностью полимеризации ДМДЭГ в присутствии $\text{Co(II)P} = 3.3 \times 10^{-3}$ моль/л является наличие двух максимумов на кинетической кривой, соответствующих $C \approx 6$ и 53% превращения двойных связей (рис. 2, кривая 3). Можно предположить, что первый максимум на кинетической кривой не связан с классическим гель-эффектом. Его появление, по-видимому, обусловлено образованием большого количества концевых связей $\text{C}=\text{C}$ вследствие интенсивного протекания реакции катализической передачи цепи. Согласно работе [17], образование таких связей снижает тепловой эффект реакции Q_n в зависимости от среднечисленной степени полимеризации \bar{P}_n :

$$Q_n = Q_\infty (\bar{P}_n - 1) / \bar{P}_n,$$

где Q_∞ – удельная теплота полимеризации без передатчика цепи.

Гель-эффект, начинающийся при $C > 0.3$, вероятно, обусловлен "физической" дезактивацией Co(II)P вследствие его иммобилизации в образующемся сетчатом полимере.

На глубоких стадиях полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ в присутствии Co(II)P , в отличие от обычной полимеризации, наблюдается плавное снижение скорости (автоторможение) и увеличение предельной конверсии, что свидетельствует о снижении диффузационного контроля k_p , высокой

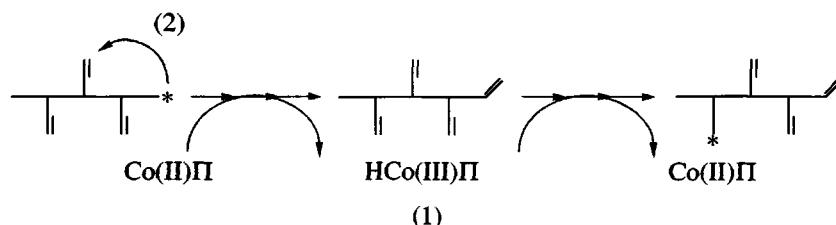
молекулярной подвижности реагентов и реакционной способности "подвешенных" метакрильных групп в условиях образования коротких полимерных цепей и снижения вязкости реакционной среды.

Дальнейшее увеличение концентрации Co(II)P до 13×10^{-3} моль/л при полимеризации ДМДЭГ приводит к резкому падению скорости полимеризации (рис. 2, кривая 4). Форма кинетической кривой полностью трансформируется, что связано как с дальнейшим снижением Q_n , так и с глубокими структурными изменениями в реакционной среде. В условиях, способствующих подавлению реакций циклизации и сшивания, практически полностью устраняется диффузационный контроль константы скорости обрыва k_o . Вследствие этого полимеризация ДМДЭГ протекает в режиме автоторможения.

Несмотря на значительное изменение кинетики реакции и, следовательно, процесса формирования сетчатой структуры, полимеризация ДМДЭГ в массе при концентрации $\text{Co(II)P} = 10^{-4}$ – 10^{-2} моль/л сопровождается реакциями циклизации и сшивания и образуется сетчатый, нерастворимый полимер.

Из анализа кинетических данных следует, что Co(II)P существенно ограничивает развитие микрогетерогенности реакционной среды и ее влияние на константы k_o и k_p , на что указывает уменьшение масштабов гель-эффекта. Главной причиной этого является образование полифункциональных олигомеров, несущих "подвешенные" реакционноспособные метакрильные группы, вследствие реакции катализа передачи цепи [7, 12, 13]. По-видимому, реакционная среда в присутствии Co(II)P представляет собой квазигомогенный раствор полифункциональных олигомеров в исходном диметакрилате.

Образующиеся полифункциональные олигомеры существенно изменяют ход процесса по сравнению с обычной микрогетерогенной полимеризацией, которая сопровождается образованием и ростом микрогелевых частиц. При этом важную структурообразующую роль играет внутримолекулярная реакция катализической передачи цепи (1), которая не только предотвращает внутримолекулярную циклизацию (2), но и реиницирует рост цепи на "подвешенной" метакрильной группе.



Таким образом, создаются условия для образования разветвленных макромолекул и межмолекулярного сшивания полифункциональных метакрилатов и тем самым для формирования более однородной структуры сетчатого полимера. Об этом свидетельствуют результаты структурных исследований полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ, полученных обычной полимеризацией и в присутствии Co(II)P .

Влияние Co(II)P на свойства полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ

На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции паров воды и бензола при 20°C полимерами ДМЭГ и ДМДЭГ, полученными в обычных условиях и в присутствии Co(II)P . Величина предельной сорбции и скорость диффузии существенно зависят от термодинамического средства и размера молекул сорбата. Кинетические кривые сорбции бензола, имеющего высокое термодинамическое средство, могут служить характеристической структуры полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ. В случае воды диффузионно-сорбционные свойства полимеров определяются как наличием структурных дефектов – микротрещин, возникающих вследствие внутренних напряжений [3], так и возможностью образования Н-связей со сложноэфирными группами полидиметакрилата [12].

При анализе различий в кинетике сорбции паров бензола и воды обращает на себя внимание аномальная кинетика установления сорбционного равновесия в полимере ДМЭГ. Появление максимумов на кинетических кривых указывает на то, что данный полимер находится в неравновесном состоянии, которое под влиянием молекул сорбата релаксирует к равновесному. Причиной этого, по-видимому, являются усадочные напряжения, которые приводят к появлению избыточного свободного объема. Последний не может релаксировать без участия молекул сорбата из-за низкой подвижности каркаса сетки, обусловлен-

ной короткими олигомерными цепями ДМЭГ. При этом полимер на основе ДМДЭГ сорбирует воду в большем количестве благодаря доступности сложноэфирных групп в полимере с меньшей степенью сшивания и наличию дополнительного центра образования Н-связей в олигомерном блоке.

Введение Co(II)P вызывает снижение скорости диффузии молекул воды и предельных

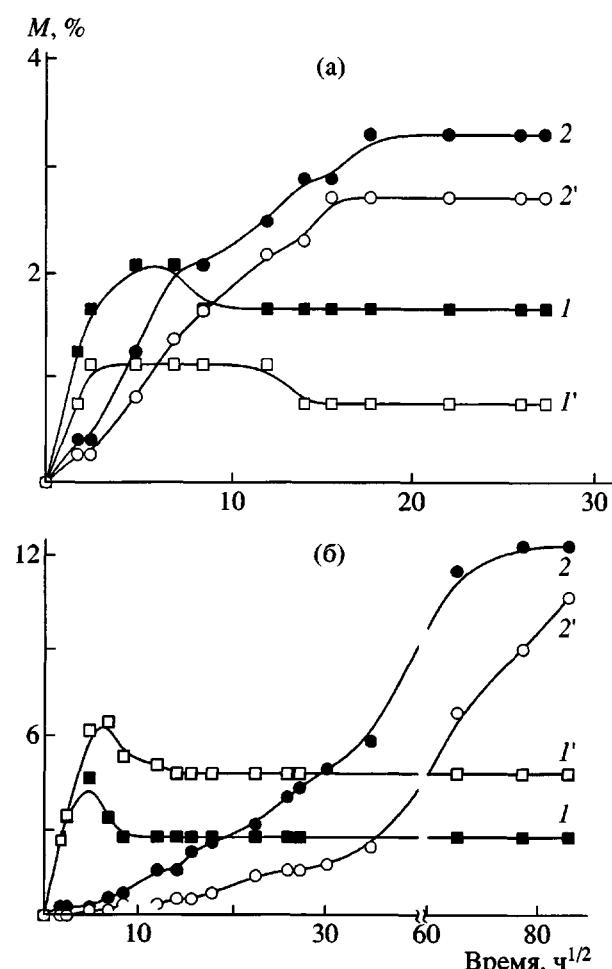


Рис. 3. Кинетика сорбции паров воды (а) и бензола (б) полимерами ДМЭГ и ДМДЭГ, полученных в отсутствие (1, 2) и в присутствии 3×10^{-3} (1') и 3.3×10^{-3} моль/л Co(II)P (2'). Конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ в полимерах 56.7 (1), 54.4 (1'), 56.6 (2) и 56.9% (2'). M – сорбция.

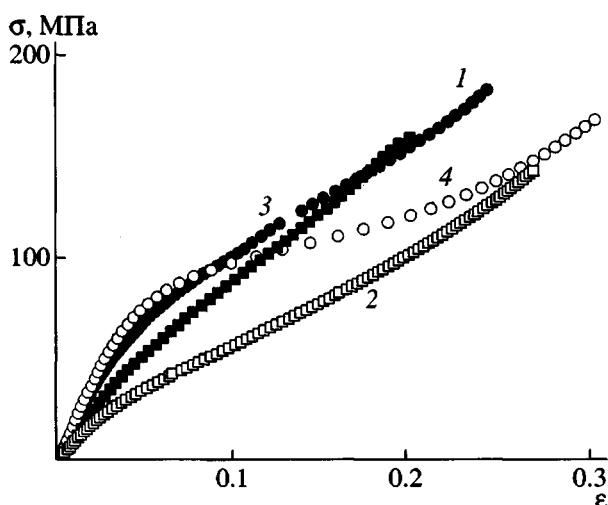


Рис. 4. Диаграммы напряжение–деформация полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ. Скорость деформирования 10^{-4} с^{-1} , $T = 20^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

уровней сорбции обоими полимерами (рис. 3а, кривые 1', 2'). Это позволяет предположить, что молекулярная упаковка полимеров, полученных в присутствии Co(II)P , не благоприятствует образованию водородных связей между молекулами воды и сложноэфирными группами диметакрилата. Такой результат свидетельствует и о снижении дефектности образующегося полимера вследствие выравнивания скоростей химической усадки и реакции полимеризации [18] в условиях катализа передачи цепи, что способствует снижению уровня усадочных напряжений.

Сорбция бензола полимерами ДМЭГ и ДМДЭГ имеет два важных отличия (рис. 3б): в полимерах ДМЭГ сорбционное равновесие устанавливается гораздо быстрее, чем в полимерах ДМДЭГ, а добавки Co(II)P на степень сорбции бензола оказывают противоположное влияние. Можно предположить, что процесс сорбции бен-

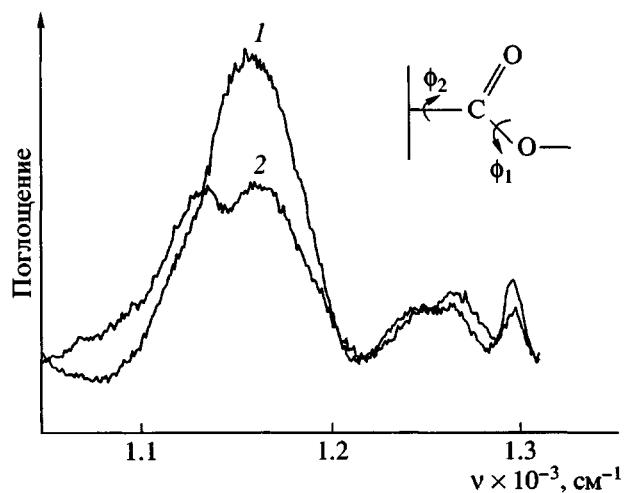


Рис. 5. ИК-спектры полимеров ДМЭГ (1) и ДМДЭГ (2) в области колебаний сложноэфирной группы, чувствительных к изменению углов ϕ_1 и ϕ_2 .

золя полимерами ДМЭГ определяется в основном характеристиками химической сетки, тогда как в полимерах ДМДЭГ сорбция тормозится “физической сеткой” межмолекулярных взаимодействий более длинных олигомерных цепей. На это указывает корреляция между снижением скорости диффузии молекул бензола и увеличением модуля упругости E_1 в полимерах ДМДЭГ, полученных в присутствии Co(II)P .

На рис. 4 приведены диаграммы сжатия $\sigma(\epsilon)$ полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ, синтезированных в обычных условиях и в присутствии Co(II)P . Из наклона начальных участков зависимостей $\sigma(\epsilon)$ определены модули упругости E_1 , а из наклона в области $\epsilon = 0.08 - 1.8$ – модули вынужденной эластичности E_2 (табл. 1).

Обращает на себя внимание увеличение E_1 и уменьшение E_2 при переходе от полимера ДМЭГ к полимеру ДМДЭГ, полученных обычной поли-

Таблица 1. Физико-механические характеристики полимеров ДМЭГ и ДМДЭГ, полученных в обычных условиях и в присутствии Co(II)P

Образец, №	Полимер	Содержание Co(II)P , моль/л	Конверсия связей $\text{C}=\text{C}$, %	$E_1 \times 10^{-2}$	$E_2 \times 10^{-2}$
				МПа	
1	ДМЭГ	–	56.7	14.4	6.8
2	ДМЭГ	3×10^{-3}	54.4	9.5	4.3
3	ДМДЭГ	–	56.6	19.4	5.4
4	ДМДЭГ	13×10^{-3}	57.4	21.9	2.3

меризацией. Вероятно, изменение физико-механических свойств обусловлено увеличением конформационной подвижности сетки за счет большей длины олигомерного блока ДМДЭГ. Рост подвижности узлов сетки, с одной стороны, способствует более полной реализации межмолекулярных взаимодействий и росту E_1 , а с другой – увеличению вынужденной эластичности и уменьшению E_2 .

Данный вывод подтверждается результатами исследования конформационного состояния сложноэфирных групп в полимерах ДМЭГ и ДМДЭГ методом ИК-спектроскопии (рис. 5). Из сравнения спектров этих полимеров в конформационно-чувствительной области [19] следует, что полимер ДМДЭГ отличается большим числом полос и соответственно более широким набором конформаций сложноэфирной группы (“узлов сетки”), чем полимер ДМЭГ.

Из рис. 4 и табл. 1 видно, что добавки Co(II)П приводят к существенной модификации физико-механических свойств полимеров. Зависимость модифицирующего эффекта от длины цепи олигомеров ДМЭГ и ДМДЭГ означает, что Co(II)П влияет на формирование как химической, так и физической сетки, поскольку конформационная подвижность способствует более полной реализации межмолекулярных взаимодействий.

Следует отметить, что для достижения заметного влияния на свойства полимера ДМДЭГ концентрацию Co(II)П необходимо увеличить до 13×10^{-3} моль/л, т.е. число “свободных” концов, образующихся в результате катализа передачи цепи, должно быть значительно выше, чем в случае полимера ДМЭГ.

Уменьшение величины E_2 для полимеров, синтезированных в присутствии добавок Co(II)П, свидетельствует о том, что они характеризуются более высоким уровнем молекулярной подвижности, чем обычные полимеры. Это является результатом фрагментации полимерных цепей вследствие каталитической передачи цепи и образования эластичной сетки, состоящей из коротких метакрилатных цепей, сшитых олигомерными блоками.

Данные результаты согласуются с исследованиями, выполненными в работе [4], в которой показано, что малые добавки передатчика цепи ти-

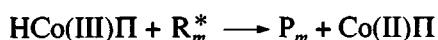
па лаурилмеркаптана (0.5 – 1 мас.%) приводят к значительной трансформации как кинетики полимеризации мультифункциональных метакрилатов, так и структуры образующихся сетчатых полимеров, и как следствие, к изменению их физико-механических свойств.

Низкомолекулярные продукты полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ

Существование полифункциональных олигомеров, образующихся при трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в присутствии Co(II)П, доказано препартивно путем проведения реакции в ДМФА. Низкомолекулярные растворимые продукты полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ были выделены и охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и ГПХ.

Таким образом, при проведении трехмерной радикальной полимеризации в растворителе в присутствии Co(II)П удается полностью подавить реакции циклизации и сшивания, сопровождающие обычную трехмерную полимеризацию. При этом полярный аprotонный растворитель ДМФА выполняет двойную функцию. С одной стороны, он существенно уменьшает взаимодействие полимерных цепей путем их сольватации за счет сильных диполь-дипольных и дисперсионных взаимодействий, препятствуя агрегации цепей. С другой стороны, обладая высокой донорной способностью, ДМФА может выступать в роли аксиального лиганда в металлокомплексе Co(II)П и увеличивать устойчивость промежуточного гидридного комплекса HCo(III)П [20].

В результате этого перенос H-атома может происходить не только от радикала на мономер по реакции катализа передачи цепи, но и от радикала на радикал с обрывом цепей по реакции каталитического ингибирования



При этом обе реакции гидридного переноса приводят к образованию полифункциональных олигомеров.

Согласно данным ИК-спектроскопии, общее содержание остаточных связей C=C после полимеризации ДМДЭГ в присутствии 3×10^{-2} моль/л Co(II)П и ДМФА (20, 40 мас.%), составляет 78.4 и 82.2% соответственно. Расчет содержания двой-

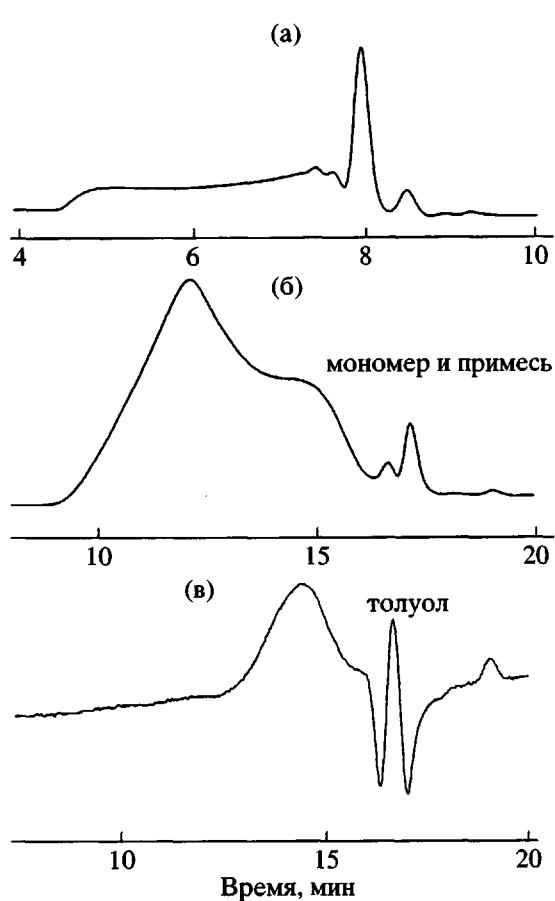


Рис. 6. Хроматограммы продуктов полимеризации ДМЭГ, полученных в присутствии 1×10^{-2} моль/л Со(II)П и 40 мас. % ДМФА (а), 1×10^{-2} моль/л Со(II)П и 20 мас. % ДМФА (б), а также 3×10^{-2} моль/л Со(II)П и 20 мас. % ДМФА (в).

ных связей в низкомолекулярных продуктах полимеризации ДМДЭГ выполнен с использованием полос 1638 и 1450 cm^{-1} (внутренний стандарт), относящихся к валентным колебаниям связей С=С и деформационным колебаниям групп CH_3 .

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ в зависимости от условий реакции

Олигомеры	[Со(II)П], моль/л	[ДМФА], мас. %	M_n	M_w	M_w/M_n	$\alpha^*, \%$
ДМЭГ	1×10^{-2}	40	1670	6600	4	70.5
	1×10^{-2}	20	4060	41200	10.2	—
	3×10^{-2}	20	2200	3500	1.6	—
ДМДЭГ**	3×10^{-2}	20	1326	7720	5.8	81
	3×10^{-2}	40	997	3820	3.8	80

* Содержание продуктов полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ в реакционной смеси.

** Для синтеза полифункциональных олигомеров на основе ДМДЭГ использован тетраметиловый эфир гематопорфирина кобальта IX.

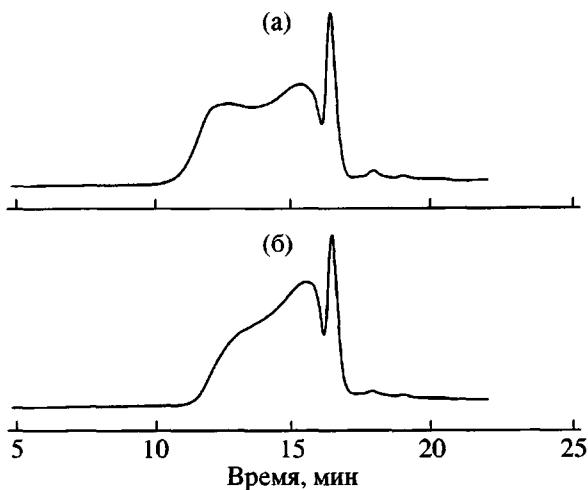


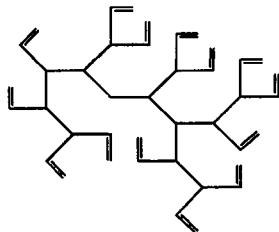
Рис. 7. Хроматограммы продуктов полимеризации ДМДЭГ, полученных в присутствии 3×10^{-2} моль/л Со(II)П и 20 мас. % ДМФА (а), 3×10^{-2} моль/л Со(II)П и 40 мас. % ДМФА (б).

Вместе с тем ГПХ-анализ показал, что наряду с продуктами полимеризации ДМДЭГ в образцах присутствует ~20% непрореагировавшего мономера. Это позволило оценить содержание связей С=С непосредственно в низкомолекулярных продуктах полимеризации ДМДЭГ. Содержание последних в продуктах полимеризации ДМДЭГ, полученных в присутствии 20 и 40 мас.% ДМФА и 3×10^{-2} моль/л Со(II)П, составляет 5.3 и 5.6 моль/л, в то время как содержание связей С=С в исходном ДМДЭГ равно 8.9 моль/л. Таким образом, низкомолекулярные продукты полимеризации ДМДЭГ характеризуются высоким содержанием “подвешенных” метакрильных групп.

На рис. 6 и 7 представлены хроматограммы низкомолекулярных продуктов полимеризации ДМЭГ и ДМДЭГ, полученных при различном со-

держании Со(II)П и ДМФА. В табл. 2 приведены средние молекулярно-массовые характеристики синтезированных полифункциональных олигомеров.

На хроматограмме продукта полимеризации ДМЭГ (рис. 6а) наряду с пиком остаточного мономера присутствуют пики, которые могут быть отнесены к димерам, тримерам, а также широкий пик высокомолекулярной фракции. После выделения продуктов полимеризации ДМЭГ из реакционной смеси, предварительно растворенной в толуоле (путем осаждения гептаном), вид кривых молекулярно-массового распределения существенно изменяется (рис. 6б, 6в) и носит бимодальный характер. В случае продуктов полимеризации ДМЭГ, полученных в присутствии 1×10^{-2} моль/л Со(II)П и 20 мас.% ДМФА, высокомолекулярная фракция составляет 69% и характеризуется значением $M_n = 27800$, в то время как содержание низкомолекулярной фракции с $M_n = 2300$ составляет 27%. Это означает, что при полимеризации ДМЭГ в присутствии Со(II)П образуется значительное количество сильно разветвленных макромолекул типа



Увеличение содержания Со(II)П в 3 раза приводит к подавлению реакции между макрорадикалами и "подвешенными" метакрильными группами и снижению доли высокомолекулярной фракции. Об этом свидетельствуют молекулярно-массовые характеристики продуктов полимеризации ДМЭГ (табл. 2). Резкое снижение полидисперсности последних от 10 до 1.6 указывает на образование полифункциональных олигомеров ДМЭГ с более узким ММР. Полифункциональный олигомер ДМЭГ, содержащий ~10 мономерных звеньев, является основным продуктом реакции.

На рис. 7 представлены хроматограммы продуктов полимеризации ДМДЭГ, полученных в присутствии 3×10^{-2} моль/л Со(II)П и различном содержании ДМФА. Видно, что ММР носит бимодальный характер и при содержании ДМФА 20% выход низкомолекулярной и высокомолекулярной фракций составляет 39 и 47% соответственно. С увеличением концентрации ДМФА кри-

вая ММР становится более симметричной и доля низкомолекулярной фракции возрастает до 56%. Разбавление исходной реакционной системы ДМФА приводит к снижению M_n , M_w и полидисперсности синтезированных полифункциональных олигомеров ДМДЭГ (табл. 2).

Таким образом, молекулярно-массовые параметры продуктов полимеризации определяются структурой диметакрилата, концентрацией Со(II)П и содержанием ДМФА в реакционной среде. Отмеченная общая тенденция к снижению полидисперсности и ММР продуктов полимеризации при повышении концентрации Со(II)П и ДМФА свидетельствует о том, что ММР продуктов в условиях контролируемой трехмерной полимеризации формируется в результате конкуренции реакций межмолекулярного сшивания и катализа передачи цепи.

Синтезированные низкомолекулярные продукты полимеризации диметакрилатов различной структуры от линейных макромолекул до разветвленных являются структурными блоками для конструирования гомо- и сополимеров различной архитектуры, в частности привитых, звездообразных, сверхразветвленных и граfft-сополимеров [11, 21].

Использование полифункциональных олигомеров, несущих "подвешенные" метакрильные группы, вместо традиционных олигоэфиракрилатов в качестве прекурсоров позволяет получать сетчатые сополимеры с контролируемой микрофазной структурой, что приведет к улучшению физико-механических свойств полимерного материала. Предполагается, что способ синтеза сетчатых полимеров путем полимеризации низкомолекулярных олигомеров, полученных с помощью реакции катализитической передачи цепи, позволит снизить масштабы таких отрицательных явлений, сопровождающих трехмерную радикальную полимеризацию и сополимеризацию, как сильное начальное автоускорение, гетерогенность полимеризата, появление усадочных напряжений в полимерном теле.

Авторы выражают особую благодарность Г.А. Эстриной за проведение ГПХ-анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.

2. Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
3. Roshchupkin V.P., Kurmaz S.V. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone C. Boca Raton: CRC Press, 1996. V. 7. P. 30.
4. Lovell L.G., Bowman C.N. // Polymer. 2003. V. 44. № 1. P. 39.
5. Matsumoto A., Ueda A., Aota H., Ikeda J. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 9. P. 1777.
6. Matsumoto A., Asai S., Shimizu S., Aota H. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 5. P. 863.
7. Озерковский Б.В., Плотников В.Д., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
8. Голиков И.В., Семянников В.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 304.
9. Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколовая Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
10. Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В., Рощупкин В.П., Ениколовая Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
11. Gridnev A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
12. Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Estri-na G.A., Roshchupkin V.P. // Mendeleev Commun. 2002. № 1. P. 21.
13. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 373.
14. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982.
15. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиролы. М.: Наука, 1967.
16. Ward J.H., Shahar A., Peppas N.A. // Polymer. 2002. V. 43. № 6. P. 1745.
17. Гридинев А.А., Бельговский И.М., Ениколовая Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 85.
18. Kloosterboer J.G. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 84. P. 1.
19. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Казань: УНИПРЕСС, 1999. Вып. 6. С. 38.
20. Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1823.
21. Guan Z. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 20. P. 5616.

Crosslinking Free-Radical Polymerization of Dimethacrylates Controlled by a Chain-Transfer Catalyst

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

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

Abstract—The effects of cobalt porphyrin on the kinetics of crosslinking free-radical polymerization of ethylene and diethylene glycol dimethacrylates and on the structure and properties of the synthesized polymers were studied. It was shown that cobalt porphyrin significantly affects the kinetics of polymerization and the structure of network polymers. The structural-kinetic effect, which is defined by the content of cobalt porphyrin and the structure of the initial dimethacrylate, is stipulated by the formation of intermediate low-molecular-mass products, polyfunctional methacrylates bearing pendant C=C bonds, via the catalytic chain-transfer reaction. The low-molecular-mass polymerization products were characterized by IR spectroscopy and gel permeation chromatography.