

УДК 541.64:547(39+257.1.3)

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАКРОРЕАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ ДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПОМОЩЬЮ РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ПРИСУТСТВИИ МАКРОЦИКЛОВ Со(II)¹

© 2005 г. С. В. Курмаз, М. Л. Бубнова, Е. О. Перепелицина, Г. А. Эстрина

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

Поступила в редакцию 28.04.2004 г.
Принята в печать 14.10.2004 г.

Путем радикальной (со)полимеризации в режиме катализа передачи цепи под действием макроциклов Со(II) синтезированы низкомолекулярные растворимые олигомеры на основе ди(мет)акрилатов различного типа. Установлены корреляции между условиями полимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками олигомеров. Показано, что такие олигомеры, содержащие “подвешенные” (мет)акрильные группы, способны к дальнейшим превращениям и проявляют высокую реакционную способность в процессах радикальной (со)полимеризации. На основе олигомеров, предварительно синтезированных в режиме катализа передачи цепи, получены сетчатые полимеры, исследованы их диффузионно-сорбционные и физико-механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется синтезу низкомолекулярных олигомеров на основе ди(мет)акрилатов [1–3]. Интерес к таким олигомерам, содержащим “подвешенные” (мет)акрильные группы, обусловлен прежде всего возможностью их применения в качестве полифункциональных макрореагентов для конструирования полимеров различной макромолекулярной архитектуры, в частности блок-сополимеров, привитых, звездообразных и других. Переход от традиционных диметакрилатов к полифункциональным макрореагентам позволяет решать широкий круг научных и прикладных задач. Используя полифункциональные макрореагенты, можно моделировать и подробно изучать процесс микрогелеобразования, который имеет решающее значение для формирования структуры и свойств сетчатых (со)полимеров. Продукты частичной полимеризации ди(мет)акрилатов могут быть широко использованы на практике, поскольку

обладают рядом технологических преимуществ по сравнению с жидкими мономерами.

Первые попытки синтеза растворимых продуктов полимеризации ди(мет)акрилатов, так называемых β -полимеров, были предприняты в работах [4–6]. Имелись отдельные указания, что β -полимеры могут быть получены при полимеризации олигоэфиракрилатов в разбавленных растворах CCl_4 в присутствии стирола или в триэтиленгликоле, выступающих в роли разбавителя и передатчика цепи [4]. Описан способ получения β -полимера в сильно разбавленных растворах диметакрилата триэтиленгликоля в ацетоне и циклогексане [5]. Было показано, что их удается выделить при полимеризации диметакрилатов в тонких пленках на воздухе, когда длина полимерных цепей в присутствии кислорода снижается примерно на два порядка [6]. Главным недостатком перечисленных методов является малый выход продукта полимеризации и низкое содержание “подвешенных” связей $C=C$ в олигомерах, вероятно, вследствие внутримолекулярного сшивания, имеющего место в сильно разбавленных растворах.

Между тем, существенные успехи были достигнуты в области синтеза низкомолекулярных полимеров и олигомеров на основе виниловых

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-33259) и 6 Конкурса-экспертизы молодых ученых Российской академии наук (проект 144).

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

мономеров. Использование в процессах радикальной полимеризации высоких концентраций инициатора и передатчиков цепи [4, 7] обеспечивало получение низкомолекулярных продуктов с заданной ММ. В качестве обычных передатчиков цепи при полимеризации MMA применяли, как правило, тиолы, константа передачи цепи которых лежит в интервале 10^{-2} – 10^1 [8]. Вследствие этого для синтеза низкомолекулярных полимеров требовались высокие концентрации передатчика.

Прорыв в синтезе низкомолекулярных олигомеров на основе виниловых мономеров был связан с открытием способности макроциклов Co(II), в частности порфирина кобальта, катализировать процесс передачи цепи на мономер [9]. В результате были синтезированы полимеры MMA, стирола и других виниловых мономеров с различной степенью полимеризации *n* вплоть до димеров [7, 9–11]. При этом катализический передатчик цепи в отличие от обычного не расходовался и не входил в состав полимерных цепей. Благодаря высоким значениям константы катализа передачи цепи C_s (10^2 – 10^5) его концентрация составляла менее 0.01 моль/л.

Реакция катализа передачи цепи оказалась одним из наиболее эффективных методов синтеза олигомеров на основе ди(мет)акрилатов [1, 2, 7, 12, 13], несмотря на специфический механизм трехмерной радикальной полимеризации, сопровождающейся формированием сетчатой структуры. Переход от широко распространенных агентов катализа передачи цепи – кобалоксимов, порфиринов и фталоцианинов кобальта к бис-[дифторбориля]диметилглиоксимиато]кобальта(II), CoBF, позволил значительно повысить эффективность реакции катализа передачи цепи и синтезировать разветвленные растворимые полимеры на основе диметакрилата этиленгликоля [1]. Каскадная тримеризация последнего приводит к образованию сверхразветвленного полимера с $M_n \sim 2.5 \times 10^4$, имеющего новый комплекс свойств, в частности низкую вязкость η по сравнению с ПММА той же ММ. Аналогичные свойства характерны для некоторых дендримеров и звездообразных полимеров. Это дает основание рассматривать метод синтеза олигомеров путем радикальной (со)полимеризации ди(мет)акрилатов в присутствии агентов катализа передачи цепи в качестве альтернативы сложному и много-

стадийному способу получения дендримеров и звездообразных полимеров [7].

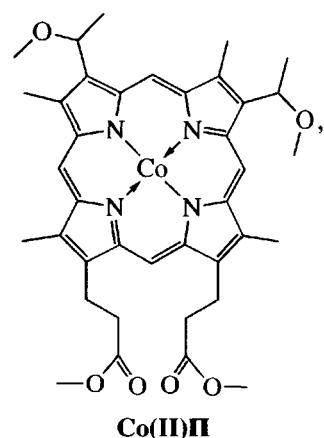
Цель настоящей работы – синтезировать полифункциональные макрореагенты на основе ди(мет)акрилатов различного типа, содержащие реакционноспособные (мет)акрильные группы, с помощью радикальной (со)полимеризации в присутствии макроциклов кобальта, установить корреляции между условиями реакции и физико-химическими характеристиками олигомеров (ММР, содержание связей C=C) и изучить перспективы их применения в качестве прекурсоров для получения полимерных сеток с новым комплексом свойств.

В качестве исходных мономеров были выбраны диметакрилаты этиленгликоля (ДМЭГ), диэтиленгликоля (ДМДЭГ), триэтиленгликоля (ДМТЭГ) и диакрилат 1,4-бутандиола (ДАБД), отличающийся от метакрилатов спецификой взаимодействия акрилатного радикала с агентами катализа передачи цепи.

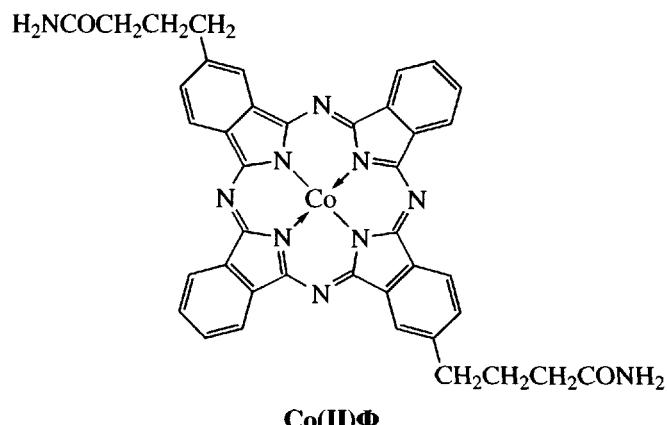
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМЭГ (“Aldrich”), ДМДЭГ (“Lancaster”), ДАБД (“Aldrich”) применяли без дополнительной очистки. ДМТЭГ подвергали специальной очистке. Для этого раствор ДМТЭГ в бензole пропускали через колонку с тройным наполнителем: окись алюминия, силикагель, активированный уголь, затем отгоняли растворитель. Стирол очищали стандартным методом. ДМФА очищали согласно методике [14].

В качестве агентов катализа передачи цепи использовали тетраметилгематопорфирин кобальта IX



а также 2,16-бис-(4-бутанамидоил)фталоцианин кобальта



Полимеризацию проводили при 60°C в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и размораживания реакционной смеси. Инициатор – ДАК. Кинетику (ко)полимеризации диметакрилатов изучали методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1. Методы расчета конверсии двойных связей и скоростей полимеризации описаны в работе [4].

Низкомолекулярные продукты (ко)полимеризации ди(мет)акрилатов характеризовали 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 SPH 600 (Set NA) и Лихросфер 500 (Set NB), обеспечивающих линейную калибровку для ПС-стандартов с $M \sim (2 \times 10^2 \dots 5 \times 10^5)$. Элюент – оптически чистый ТГФ. Скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 25°C. Для расчета ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов.

Кинетику фотополимеризации полифункциональных макрореагентов и их сополимеризации с полностью дейтерированым аналогом MMA изучали методом ИК-спектроскопии. При фотополимеризации в качестве УФ-источника применяли лампу ДРТ-400. Измерения проводили в стандартных сборных кюветах. Спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord IR-75”. Расход мономеров определяли по убыли интенсивности ИК-полос поглощения валентных колебаний связей C=C при 1638 см⁻¹ (полифункциональный макрореагент) и 1592 см⁻¹ (дейте-

рированный аналог MMA). Конверсию связей C=C рассчитывали как отношение оптической плотности полосы поглощения в момент времени t (D_t) к ее значению в начальный момент времени D_0 :

$$C = 1 - D_t/D_0$$

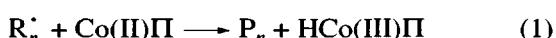
Экспериментальные зависимости $C(t)$ аппроксимировали полиномами, и последующим дифференцированием получали зависимости скорости полимеризации $w(t)$.

Структурно-физические свойства полимеров, синтезированных путем полимеризации низкомолекулярных олигомеров, исследовали методом сорбции паров бензола и воды при атмосферном давлении и 20°C. Механические свойства изучали в режиме одноосного сжатия с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для исследования мини-образцов (~0.1 г). Для сорбционных и физико-механических измерений использовали цилиндрические образцы полимеров высотой 5 и диаметром 3 мм с близким уровнем остаточной ненасыщенности.

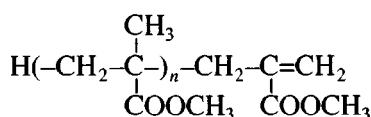
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Олигомеры MMA – линейного аналога диметакрилатов, полученные в растворах ДМФА в присутствии агентов катализа передачи цепи

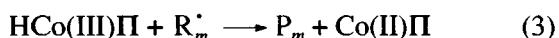
Известно [7, 9, 11], что при полимеризации MMA в присутствии Co(II)П в результате отрыва атома Н от третичного углерода группы CH₃ путем последовательных реакций



(R_n^\cdot и R_1^\cdot – растущий полимерный и мономерный радикалы, M – мономер, $HCo(III)P$ – гидрид) происходит передача цепи на мономер и образуется ненасыщенный макромономер P_n различной степени полимеризации



Важную роль при этом может играть растворитель. Например, хинолин, ДМФА и ДМСО способны существенно влиять на величину C_s . Это обусловлено тем, что в среде подобных растворителей высокую эффективность имеет реакция катализического ингибиравания, сопровождающая катализ передачи цепи:



Растворители донорного типа, выступая в качестве дополнительного аксиального лиганда, способствуют увеличению устойчивости промежуточного гидридного комплекса $HCo(III)P$. В результате передача атома H происходит не только от радикала на мономер, но и от радикала на радикал с обрывом цепей. Следует отметить, что избыток растворителя ДМФА и ДМСО может приводить к восстановлению Co(II) до катализически неактивного Co(I) [15].

Вместе с тем известно [16], что величина C_s практически не изменяется при полимеризации MMA в массе и в таких растворителях, как толуол и бутилацетат. Важную роль играет только степень их очистки: в неочищенном растворителе наблюдается снижение C_s . Однако при полимеризации стирола в массе и бутаноне в присутствии кобалоксима значения C_s существенно различаются [7].

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации MMA в ДМФА в присутствии различных добавок Co(II)P и Co(II)F . Видно (кривая 1), что полимеризация MMA в ДМФА, как и в массе, сопровождается гель-эффектом, причиной которого является тривиальное увеличение вязкости реакционной среды. Вследствие этого возрастает диффузионный контроль реакции обрыва, снижается величина k_o и увеличивается приведенная скорость полимеризации $w/[M]$.

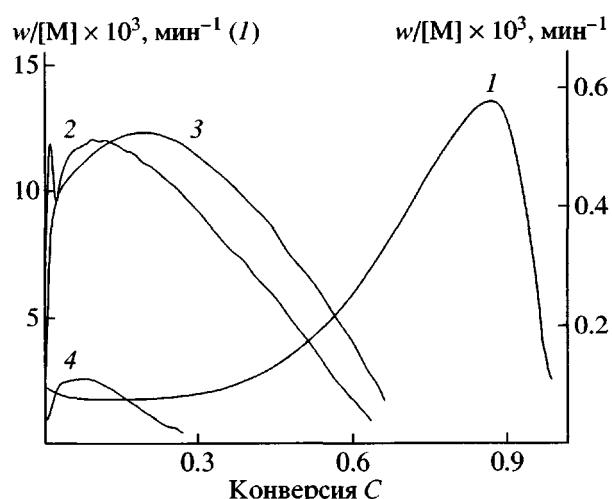


Рис. 1. Кинетика полимеризации MMA в ДМФА в отсутствие (1) и в присутствии 1.7×10^{-3} моль/л Co(II)P (2), 4.4×10^{-4} (3) и 2.3×10^{-3} моль/л Co(II)F (4). $[\text{ДМФА}] = 44$ мас. %, $[\text{ДАК}] = 6.4 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

Добавки агентов катализа передачи цепи приводят к резкому снижению скорости полимеризации (кривые 2–4). При этом трансформируется форма кинетических кривых, что свидетельствует о частичном или полном вырождении гель-эффекта вследствие реакций (1)–(3). При полимеризации MMA в ДМФА в присутствии Co(II)P в начале реакции происходит резкое увеличение приведенной скорости $w/[M]$, затем при $C = 1.4\%$ – снижение и вновь увеличение при $C = 2.8\%$ с последующим падением в широком интервале конверсий. На кинетической кривой это проявляется в виде двух максимумов, появление которых, вероятно, обусловлено особенностями реакции катализа передачи цепи в среде ДМФА. Следует отметить, что при полимеризации MMA в массе в присутствии Co(II)P подобный эффект не наблюдается [9]. При полимеризации MMA в присутствии Co(II)F в среде ДМФА данный эффект выражен значительно слабее, чем в случае Co(II)P . На кривых 3 и 4 в области конверсий $\sim 3\%$ имеются лишь характерные точки излома. Вероятно, это обусловлено меньшей эффективностью реакции катализа передачи цепи в присутствии Co(II)F и образованием более длинных полимерных цепей.

При полимеризации MMA в ДМФА в присутствии агентов катализа передачи цепи были получены олигомеры и низкомолекулярные полимеры. Анализ ИК-спектра олигомера MMA с $M_n = 480$,

полученного в присутствии 1.7×10^{-3} моль/л Co(II)П, подтверждает наличие ненасыщенности. На это указывают полосы валентных колебаний связи C=C и деформационных колебаний атомов H в группе =CH₂ при $\nu = 1628$ и 818 см^{-1} соответственно. Следует отметить, что полоса валентных колебаний связи C=C в MMA проявляется при $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$, т.е. при переходе от MMA к олигомеру частота валентных колебаний связи C=C понижается на 10 см^{-1} . Различие в частотах означает, что реакционная способность связи C=C в олигомере MMA является иной, чем в исходном мономере.

Результаты спектрального анализа конформационного состояния COOR-групп свидетельствуют о существенных различиях в структуре олигомера MMA и высокомолекулярного ПММА, синтезированного в обычных условиях. Согласно полученным данным, длина цепи ПММА влияет на поворотно-изомерное состояние сложноэфирной группы. В отличие от высокомолекулярного ПММА в олигомере MMA наряду с *цис*-изомером (1187 см^{-1}) присутствует полоса *гош*-изомера в виде плеча при 1175 см^{-1} . Энергетически менее выгодная *гош*-конформация возникает при повороте группы O—CH₃ вокруг связи O—C на угол 60° [17, 18]. Это означает, что в олигомере MMA реализуется плоская конфигурация цепи, характерная для *синдио*-присоединения, которая не создает стерических препятствий для реализации *гош*-конформации групп COOR. При переходе от высокомолекулярного ПММА к олигомеру MMA наблюдается снижение интенсивности полосы поглощения при $\nu = 1240 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с полосой поглощения при $\nu = 1272 \text{ см}^{-1}$, вероятно, в результате уменьшения межцепных взаимодействий коротких метакрилатных цепей. Согласно данным работ [17, 18], эти полосы относятся к двум поворотно-изомерным положениям бокового радикала, различающимся углом вращения вокруг связи C—C.

В ИК-спектре исследованного олигомера MMA присутствуют полосы при 749 и 1060 см^{-1} и отсутствуют полосы при 1290 и 759 см^{-1} , что также свидетельствует о *синдио*-присоединении метакрильных звеньев. Полученный результат противоречит данным работы [19], согласно которым олигомеры MMA с $n < 5$ – 6 , синтезированные в массе в присутствии Co(II)П, характеризуются изотактическим присоединением MMA-звеньев.

Очевидно, что стереорегулярность олигомеров MMA определяется не только содержанием Co(II)П, т.е. степенью полимеризации, но и наличием в реакционной среде растворителя.

Олигомер MMA, полученный в присутствии 2.3×10^{-3} моль/л Co(II)Ф, является более высокомолекулярным ($M_n = 10.6 \times 10^3$, $M_w = 21.0 \times 10^3$) и содержит ~100 метакрильных звеньев. Отсутствие в ИК-спектре низкомолекулярного ПММА связи C=C также указывает на то, что Co(II)Ф менее эффективен в качестве агента катализа передачи цепи при полимеризации метакрилатов по сравнению с Co(II)П. Такой результат полностью согласуется с известным фактом, что при полимеризации MMA в присутствии фталоцианиновых и диоксиматных комплексов Co(II) снижается величина C_s и образуется полимер с высокой ММ [7, 15].

Олигомеры MMA, содержащие связь C=C, нашли широкое применение в качестве макромономеров при конструировании новых полимерных материалов, в частности, графт- и блок-сополимеров [7, 20–23]. Формирование последних протекает по механизму “addition-fragmentation”, а сами макромономеры выступают в качестве агентов передачи цепи [20–22]. С развитием методов макромолекулярного дизайна появились новые возможности для синтеза макромономеров MMA с концевой ненасыщенностью. Так, например, в присутствии агентов “живой” радикальной полимеризации типа $M^nY_nL_m$ (M – переходный металл, n – валентность металла, Y – анионы Cl[–] или Br[–], L – органические лиганды) предварительно могут быть синтезированы макромономеры MMA, характеризующиеся узкой полидисперсностью и контролируемой ММ. Дальнейшее добавление агента передачи цепи приводит к получению макромономера MMA, содержащего связь C=C [23].

Следует отметить, что с точки зрения практического применения наиболее перспективными являются олигомеры на основе ди(мет)акрилатов, способные к дальнейшим превращениям в обычной радикальной (ко)полимеризации за счет “подвешенных” (мет)акрильных групп, имеющих ту же реакционную способность, что и в исходных мономерах.

Низкомолекулярные олигомеры ДМЭГ, ДМДЭГ, ДМТЭГ, ДАБЛ

С целью получения олигомеров на основе диметакрилатов вводили добавки Co(II)П и Co(II)Ф различной концентрации и растворитель ДМФА. Однако в тех же условиях полимеризации (содержание агента катализа передачи цепи и ДМФА), что и в случае MMA, вместо низкомолекулярных растворимых олигомеров были получены полидиметакрилаты различной степени сшивания. Очевидно, что при полимеризации диметакрилатов образуются полимерные цепи такой длины, при которой их увеличение сопровождается реакциями циклизации и сшивания, ведущими к формированию сетчатой структуры [24]. При этом макромолекулярная структура полимера формируется в результате конкуренции между реакциями роста линейных цепей, их сшивания и катализа передачи цепи.

С повышением концентрации агентов катализа передачи цепи при полимеризации диметакрилатов можно достичь существенного уменьшения длины первичных полимерных цепей и, как следствие, значительного ограничения реакций циклизации и сшивания. Это в свою очередь приводит к подавлению процесса формирования и роста микрогелевых частиц. Полярный растворитель ДМФА, препятствуя агрегации полимерных цепей, вероятно, также сильно влияет на данный процесс. При этом в зависимости от концентрации агента катализа передачи цепи и содержания растворителя могут быть получены продукты полимеризации диметакрилатов различной макромолекулярной архитектуры: от сшитых до растворимых разветвленных низкомолекулярных олигомеров, несущих реакционноспособные "подвешенные" метакрильные группы.

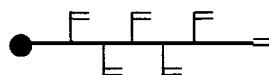
Определенный вклад в снижение эффективности реакции катализа передачи цепи при полимеризации диметакрилатов, вероятно, вносит увеличение вязкости реакционной среды при переходе от MMA к полифункциональному мономеру. Данное предположение согласуется с известным фактом [25], что в ряду линейных метакрилатов величина C_s изменяется в соответствии с уравнением

$$C_s k_p \eta^\alpha \approx \text{const},$$

где k_p – константа скорости роста, η – вязкость реакционной среды, $\alpha = 0.5\text{--}1.0$. Так, например, зна-

чение C_s при полимеризации 2-феноксиэтилметакрилата оказывается на порядок меньше, чем в случае MMA [8]. Зависимость величины C_s от вязкости свидетельствует о диффузионном контроле реакции катализа передачи цепи [8]. В трехмерной радикальной полимеризации, вероятно, увеличивается диффузионный контроль реакции катализа передачи цепи вследствие снижения подвижности объемистых комплексов Co(II)П за счет накопления сетчатого полимера и стеклования реакционной среды [26].

Ранее мы показали [27, 28], что при полимеризации диметакрилатов в массе в присутствии Co(II)П наблюдается мощный структурно-кинетический эффект, в результате чего существенно модифицируются свойства образующихся сетчатых полимеров. Причиной, по-видимому, является образование вследствие реакции катализа передачи цепи низкомолекулярных полимеров, содержащих "подвешенные" метакрильные группы



Однако выделить их на стадии образования линейных и разветвленных макромолекул можно лишь на ранних этапах реакции – до начала автускорения. Это представляет собой сложную задачу, поскольку в трехмерной радикальной полимеризации автускорение развивается уже при $C < 1\%$. С помощью высоких концентраций Co(II)П в среде ДМФА удается полностью подавить процесс формирования сетчатой структуры и выделить растворимые низкомолекулярные продукты полимеризации диметакрилатов.

На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации ДМЭГ в отсутствие и в присутствии агентов катализа передачи цепи. Видно, что добавка агента катализа передачи цепи существенно снижает скорость полимеризации вследствие реакции катализа передачи цепи, ведущей к образованию коротких полимерных цепей. Повышение концентрации Co(II)П до 1.2×10^{-2} моль/л приводит к полному подавлению гель-эффекта, реакция протекает в режиме автоторможения. Следует отметить увеличение продолжительности реакции от нескольких часов (в отсутствие агентов катализа передачи цепи) до нескольких суток (в их присутствии). Образование коротких полимерных цепей приводит к тому, что обрыв цепей

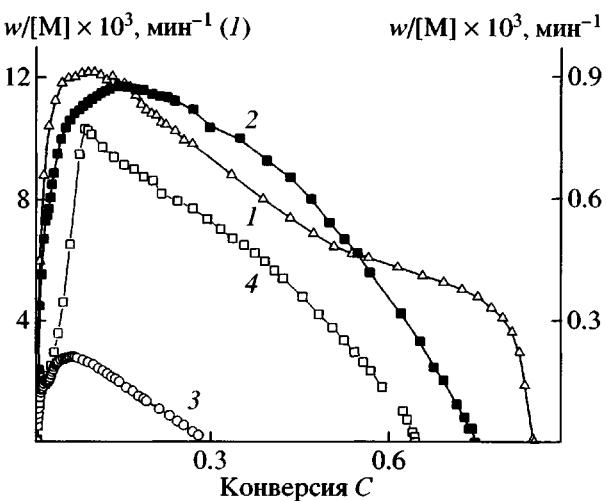


Рис. 2. Кинетика полимеризации ДМЭГ в ДМФА в отсутствие (1) и в присутствии 2.5×10^{-3} (2), 1.2×10^{-2} моль/л Со(II)П (3) и 0.85×10^{-3} моль/л Со(II)Ф (4). [ДМФА] = 44 мас. %, [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

происходит на стадии образования линейных и разветвленных макромолекул. В результате после завершения реакции вследствие расходования инициатора при конверсии связей $\text{C}=\text{C} \sim 20\text{--}30\%$ получены низкомолекулярные растворимые продукты полимеризации ДМЭГ, ДМДЭГ, ДМТЭГ, которые затем были охарактеризованы методами ГПХ и ИК-спектроскопии.

На рис. 3 представлены хроматограммы олигомеров ДМТЭГ (n -ДМТЭГ), полученных в присутствии Со(II)П и Со(II)Ф. На первой колонке (SetA), используемой для олигомеров с $M < 10^3$, продукты полимеризации ДМТЭГ делятся на отдельные n -меры, что позволило провести калиб-

ровку по ММ. Кроме того, такое разделение с одновременным отделением пика мономера дало возможность вычислить долю каждого n -мера и остаточного мономера. Используя вторую колонку (SetB), были проанализированы продукты с $M > 10^3$.

Из рис. 3а и 3б видно, что олигомеры ДМТЭГ, синтезированные в присутствии 20 мас. % ДМФА и разных добавок Со(II)П, характеризуются широким ММР. Наряду с остаточным мономером присутствуют димеры, тримеры, а также высокомолекулярная фракция. Их содержание в продукте полимеризации ДМТЭГ, полученном в присутствии 1×10^{-2} моль/л Со(II)П, составляет 6.3, 5.5 и 53.4%. С ростом концентрации Со(II)П увеличивается доля димеров, тримеров до 11.5 и 10% и снижается содержание высокомолекулярной фракции до 27.3% (рис. 3б) вследствие подавления реакции между макрорадикалами и “подвешенными” метакрильными группами. Кроме того, удается выделить тетramer, содержание которого составляет 6.2%. С повышением концентрации Со(II)П существенно снижаются ММ характеристики олигомеров ДМТЭГ (табл. 1). Резкое снижение параметра полидисперсности последних от 14 до 3.5 указывает на образование полифункциональных олигомеров ДМТЭГ с более узким ММР.

Согласно расчетам, основанным на данных ИК-спектроскопии (остаточная ненасыщенность) и ГПХ (непрореагировавший мономер), содержание связей $\text{C}=\text{C}$ в олигомерах ДМТЭГ, полученных в присутствии 1×10^{-2} и 3×10^{-2} моль/л Со(II)П, составляет 4.8 и 3.2 моль/л соответственно. Теоретическое содержание связей $\text{C}=\text{C}$ в ДМТЭГ в

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики олигомеров ДМТЭГ, полученных в присутствии различных агентов катализа передачи цепи ([ДМФА] = 20 мас. %, [ДАК] = 0.1 мас. %, $T = 60^\circ\text{C}$)

Тип колонки	[Со(II)П], моль/л	[Со(II)Ф], моль/л	M_n	M_w	M_w/M_n
SetA	1×10^{-2}	—	2110	30100	14.3
SetB	1×10^{-2}	—	2270	33900	14.9
SetA	3×10^{-2}	—	1100	3770	3.4
SetB	3×10^{-2}	—	1210	2290	1.9
SetB	1×10^{-2}	—	1260	20150	16
SetB	—	—	1820*	29000	16
SetB	—	1.5×10^{-2}	6020	30800	5.1
		1.5×10^{-2}	10600*	34000	3.2

* После выделения из полимеризата.

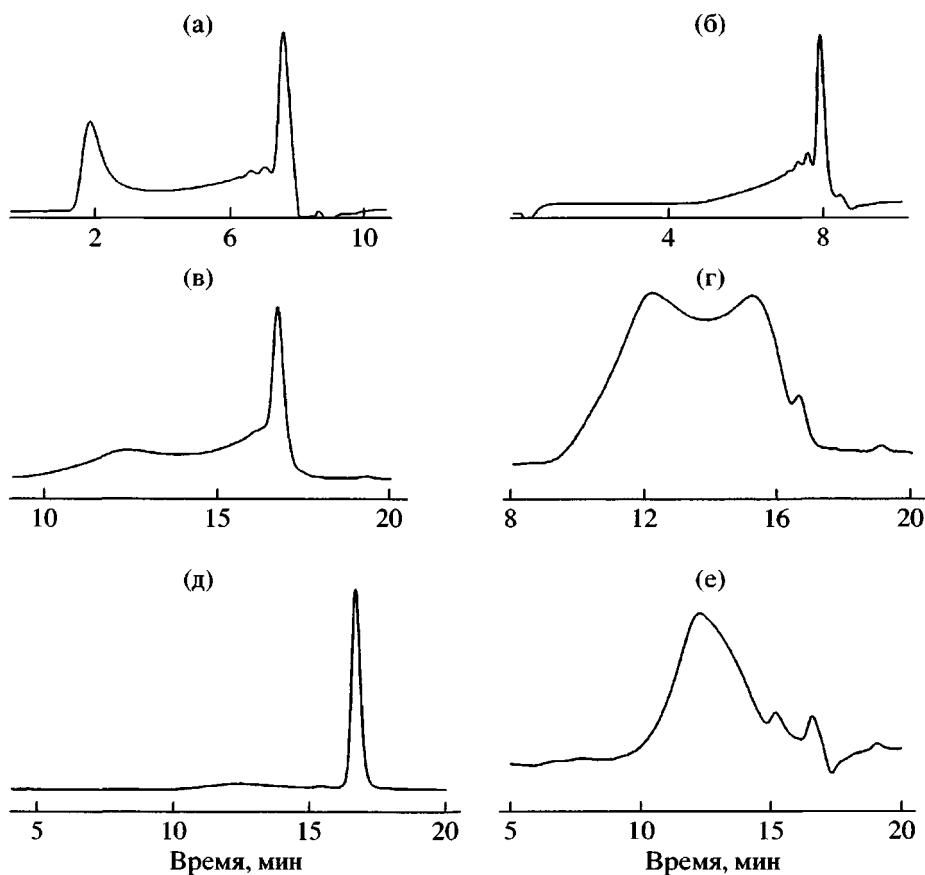


Рис. 3. Хроматограммы *n*-ДМТЭГ, полученных в присутствии 1×10^{-2} (а), 3×10^{-2} моль/л Со(II)П (б); 1×10^{-2} моль/л Со(II)П и 1.5×10^{-2} моль/л Со(II)Ф без выделения из полимеризата (в, д) и после переосаждения (г, е). [ДМФА] = 20 мас. %, [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

расчете на связь С=С равно 7.46 моль/л. Таким образом, олигомеры ДМТЭГ могут быть использованы в качестве полифункциональных макромономеров в реакциях радикальной (со)полимеризации.

На рис. 3в и 3г представлены хроматограммы олигомера ДМТЭГ без выделения остаточного мономера и после осаждения гептаном из реакционной смеси, предварительно растворенной в толуоле. Процедура переосаждения позволяет удалить непрореагировавший мономер, однако при этом возможна потеря и низкомолекулярной части полимеризата. Так, M_n олигомера ДМТЭГ до выделения из реакционной среды составляет 1260, после – 1820 (табл. 1). Кривая молекулярно-массового распределения *n*-ДМТЭГ, выделенного из полимеризата, носит бимодальный характер (рис. 3г).

Высокие значения M_n олигомера ДМТЭГ по сравнению с M_n олигомера, полученного в при-

сутствии Со(II)П, свидетельствуют о меньшей эффективности Со(II)Ф в качестве регулятора роста полимерных цепей. Однако олигомеры ДМТЭГ при этом характеризуются более узким ММР. После переосаждения олигомера на хроматограмме четко разделяются несколько пиков, содержание которых составляет 2.8, 82.8, 8% и соответствует значениям ММ, равным 37400, 24100, 1110.

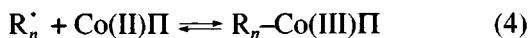
Представляло значительный интерес изучить возможности реакции катализа передачи цепи для синтеза олигомеров на основе полифункциональных акрилатов. С этой целью была проведена полимеризация ДАБД в присутствии $\sim 3 \times 10^{-2}$ моль/л Со(II)П и 20–40 мас. % ДМФА. В результате были получены исключительно нерастворимые сшитые полимеры ДАБД. Причиной этого, вероятно, является снижение величины C_s более, чем на порядок, по сравнению с метакрилатами [7]. Однако добавление сомономера метакрилатного типа, в

частности ММА, позволяет решить проблему синтеза олигомеров на основе диакрилатов.

Олигомеры ДМЭГ со стиролом и ДАБД с полностью дейтерированным аналогом ММА

Переход от трехмерной радикальной гомополимеризации ди(мет)акрилатов к трехмерной радикальной сополимеризации с различными виниловыми мономерами в присутствии агентов катализа передачи цепи значительно расширяет возможности макромолекулярного дизайна структуры полифункциональных макрореагентов. При этом в зависимости от типа сомономера, состава исходной мономерной смеси и соотношения концентраций инициатора и регулятора роста цепи можно в широких пределах варьировать строение и свойства образующихся полифункциональных макрореагентов.

Выбор сомономера имеет принципиальное значение, поскольку эффективность катализа передачи цепи существенно снижается при переходе от метакрилатов к другим виниловым мономерам, например акрилатам и стиролу [7]. Это обусловлено, вероятно, появлением дополнительных конкурирующих реакций каталитического ингибирования (3) и обратимого ингибирования



в результате взаимодействия вторичных углеродных радикалов сомономеров с агентом катализа передачи цепи. Факт образования прочной связи Co—C между агентом катализа передачи цепи и растущим радикалом мономера и олигомера при полимеризации стирола и метилакрилата установлен в работах [7, 29]. Для акрилатов данная связь оказывается даже более прочной, чем в случае стирола. Это приводит к уменьшению эффективной концентрации Co(II)П, участвующего в каталитическом цикле. Вместе с тем, согласно литературным данным [30, 31], в результате воздействия УФ-облучения возможна обратимая диссоциация связи Co—C, т.е. фактически перевод процесса в режим “живых” цепей. Это может способствовать увеличению эффективной концентрации Co(II)П в реакционной среде и возобновлению каталитического цикла.

В настоящей работе возможности радикальной сополимеризации как метода синтеза низко-

молекулярных олигомеров показаны на примере смесей ДМЭГ со стиролом состава 1 : 1 и 2 : 1 и ДАБД с дейтерированным аналогом ММА. Последние могут представлять значительный интерес с точки зрения структурных исследований. Замена обычного ММА на дейтерированный аналог и, как следствие, отсутствие перекрывания полос поглощения дейтерированных и протонсодержащих мономерных звеньев позволяет детально исследовать структуру образующегося олигомера, в частности, определить содержание метакрильных звеньев и их распределение в полимерной цепи методами ЯМР и ИК-спектроскопии [32].

Ранее мы установили [27], что при полимеризации ДМЭГ со стиролом в массе в присутствии Co(II)П существенно изменяются кинетические закономерности реакции, модифицируются структура и свойства образующихся сополимеров. Причиной этого является образование вследствие реакции катализа передачи цепи низкомолекулярных сополимеров ДМЭГ со стиролом, несущих “подвешенные” метакрильные группы. Эти низкомолекулярные сополимеры ДМЭГ со стиролом были выделены при проведении реакции в растворах ДМФА в условиях полного подавления гель-эффекта и устранения диффузационного контроля реакций роста и обрыва.

На рис. 4а и 4б представлена кинетика сополимеризации смесей ДМЭГ со стиролом различного состава (в расчете на связь C=C) в ДМФА в отсутствие и в присутствии агентов катализа передачи цепи. Сополимеризация ДМЭГ со стиролом (кривые 1) протекает с высокой скоростью сначала в режиме автоускорения, а затем – автоторможения. Добавка Co(II)П приводит к снижению скорости сополимеризации и существенной трансформации формы кинетических кривых. Отличительной особенностью реакции в присутствии агента катализа передачи цепи является наличие участка постоянной скорости $w/[M]$ при малых конверсиях связей C=C. Далее следует рост скорости реакции, и основная ее часть протекает в режиме слабо выраженного автоторможения. Такой ход кинетических кривых, вероятно, определяется комплексом реакций: катализа передачи цепи, каталитического ингибирования и обратимого разрыва лабильной связи Co—C, образующейся между агентом катализа передачи цепи и радикалом стирола.

После завершения полимеризации смесей ДМЭГ-стирол состава 1 : 1 и 2 : 1 при конверсии связей C=C ~20–30% были выделены низкомолекулярные растворимые олигомеры. Полученные олигомеры содержат звенья стирола, о чем свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектрах, характерные для ароматических соединений. Полосы поглощения валентных колебаний связей C=C с $\nu = 1638 \text{ см}^{-1}$, а также валентных и деформационных колебаний атомов H в группе $=\text{CH}_2$ подтверждают наличие метакрилатных групп, содержание которых составляет ~30–40%. Очевидно, что в соответствии с константами сополимеризации $r_1 \approx 0.5$ и $r_2 \approx 0.5$ полученные олигомеры содержат чередующиеся звенья ДМЭГ и стирола.

Соолигомеры ДМЭГ-стирол после удаления непрореагировавших мономеров путем вакуумирования были охарактеризованы с помощью ГПХ. В табл. 2 приведены ММ олигомеров ДМЭГ и соолигомеров ДМЭГ-стирол различного состава. Видно, что при одинаковом содержании Co(II)П добавка сомономера способствует значительному снижению ММ. Так, M_n соолигомера ДМЭГ-стирол (1 : 1), полученного в присутствии $\sim 3 \times 10^{-2}$ моль/л Co(II)П, в ~6 раз меньше, чем M_n олигомера ДМЭГ. Однако при этом степень полидисперсности образующихся олигомеров увеличивается.

Хроматограммы соолигомеров ДМЭГ-стирол различного состава приведены на рис. 5. Видно, что ММР имеет бимодальный характер. Содержание фракций с различной ММ практически не зависит от состава исходной мономерной смеси. В случае соолигомеров состава 1 : 1 и 2 : 1 доля низкомолекулярной фракции составляет 86%, а высокомолекулярной – 14%. Соолигомеры, полученные в присутствии одинаковой добавки Co(II)П, независимо от своего состава имеют близкие значения M_n (табл. 2). Однако соолиго-

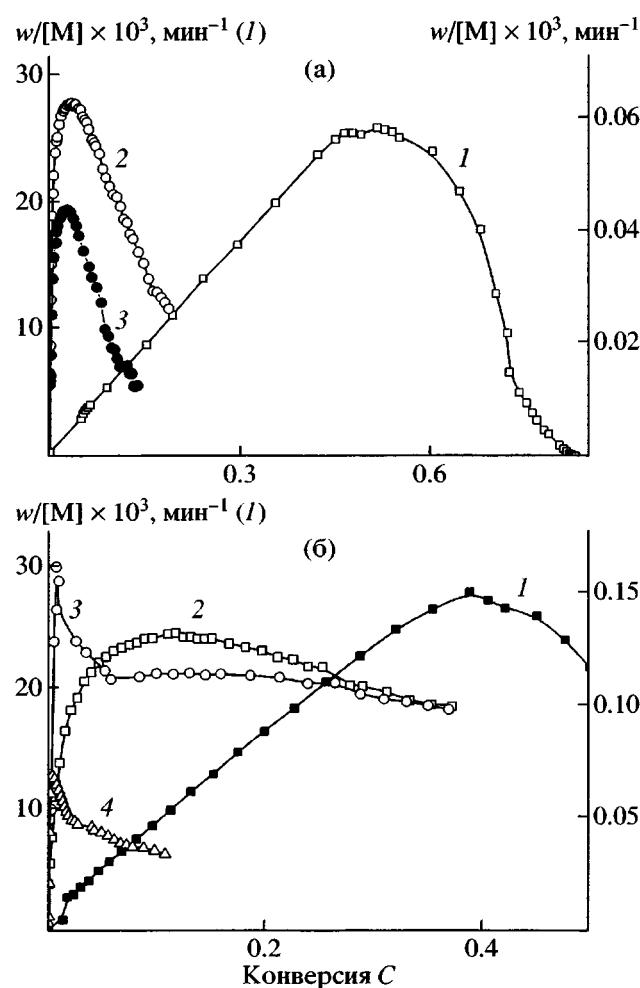


Рис. 4. Кинетика сополимеризации ДМЭГ со стиролом: а – в отсутствие (1) и в присутствии 3.4×10^{-2} (2), 4.7×10^{-2} моль/л Co(II)П (3), состав исходной мономерной смеси 1 : 1; б – в отсутствие (1) и в присутствии 3.5×10^{-2} моль/л Co(II)П (2), 1.3×10^{-2} (3), 2.8×10^{-2} моль/л Co(II)Ф (4), состав исходной мономерной смеси 2 : 1. [ДМФА] = 20 мас. %, [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

мер, синтезированный из исходной мономерной смеси 2 : 1, отличается большей степенью полидисперсности. По-видимому, увеличение содержа-

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики олигомеров ДМЭГ, ДМЭГ со стиролом, ДАБД с дейтерированным аналогом MMA ([ДМФА] = 20 мас. %, [ДАК] = 0.1 мас. %, $T = 60^\circ\text{C}$)

Олигомер	Состав исходной мономерной смеси	[Co(II)П], моль/л	M_n	M_w	M_w/M_n
ДМЭГ	–	3×10^{-2}	4100	12300	3.0
ДМЭГ-стирол	1 : 1	3.4×10^{-2}	700	3940	5.6
		4.7×10^{-2}	560	1700	3.0
ДМЭГ-стирол	2 : 1	3.5×10^{-2}	700	6600	9.4
ДАБД-дейтерированный MMA	1 : 1	2×10^{-2}	1080	7720	7.2

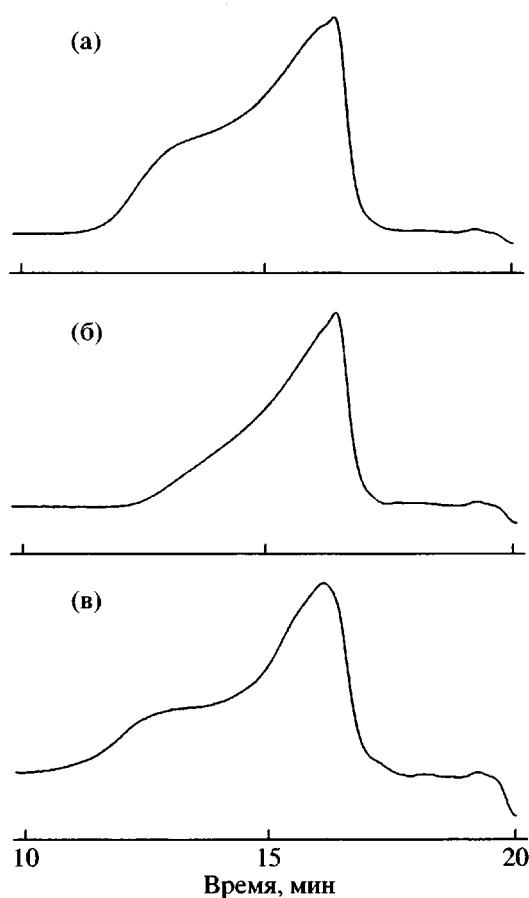


Рис. 5. Хроматограммы продуктов полимеризации ДМЭГ со стиролом, полученных в присутствии 3.4×10^{-2} (а), 4.7×10^{-2} (б), 3.5×10^{-2} моль/л Со(II)П (в). Состав исходной смеси 1 : 1 (а, б) и 2 : 1 (в). [ДМФА] = 20 мас. %, [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

ния диметакрилата в исходной мономерной смеси приводит к формированию соолигомера высокой степени разветвленности.

При повышении концентрации Со(II)П до 4.7×10^{-2} моль/л изменяется ММ соолигомера: существенно снижается его полидисперсность (табл. 2), при этом доля высокомолекулярной фракции уменьшается, а низкомолекулярной – возрастает.

Анализ ИК-спектра продукта сополимеризации ДАБД с дейтерированным аналогом MMA (состав исходной мономерной смеси 1 : 1) подтверждает образование соолигомера, содержащего акрилатные и метакрилатные звенья. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах полос поглощения, характерных для дейтерированных звеньев MMA и протонированных звеньев

ДАБД. Содержание “подвешенных” акрилатных групп в олигомере ДАБД–дейтерированный аналог MMA, по данным ИК-спектроскопии, составляет ~30%.

Различие в реакционной способности исходных мономеров приводит к тому, что в соответствии с константами сополимеризации метакрилатов ($r_1 = 2$) и акрилатов ($r_2 = 0.5$) растущая полимерная цепь при малых конверсиях связей C=C формируется за счет более реакционноспособного мономера и обогащена звеньями MMA. Это принципиально отличает олигомеры полифункциональных акрилатов от олигомеров полифункциональных метакрилатов, поскольку образуется сополимер с микроблочным распределением мономерных звеньев, а не статистическим, как в случае сополимеризации полифункциональных метакрилатов, когда $r_1 = r_2 = 1$. Снижение содержания акрилатных групп и, следовательно, потенциальных центров разветвления приводит к формированию олигомеров с узким ММР. Это подтверждают результаты ГПХ-анализа. На хроматограмме можно выделить две фракции с различными ММ. Низкомолекулярная фракция характеризуется $M_n = 560$ и $M_w/M_n = 1.2$, в то время как высокомолекулярная фракция имеет $M_n = 8300$ и $M_w/M_n = 1.4$.

Полимерные сетки на основе олигомеров, полученных в режиме катализа передачи цепи

В работе [12] было предложено перейти к формированию сетчатых полидиметакрилатов в две стадии: сначала получать олиго-*n*-метакрилаты, содержащие “подвешенные” связи C=C, а затем проводить их полимеризацию. Предполагалось, что это будет способствовать снижению масштабов таких явлений, характерных для обычной трехмерной полимеризации диметакрилатов, как раннее автоускорение, гетерогенность полимеризата. При полимеризации олиго-*n*-метакрилатов, по мнению авторов, формируется такая структура сетки, которая способствует лучшей упаковке атомных групп, релаксации внутренних напряжений и улучшению физико-механических свойств.

В настоящей работе на основе предварительно синтезированных в режиме катализа передачи цепи олигомеров получены полимерные сетки, исследованы их диффузионно-сорбционные и

физико-механические свойства. В качестве пре-курсоров были использованы олигомеры ДМДЭГ (*n*-ДМДЭГ) и ДМТЭГ, представляющие собой разветвленные макромолекулярные структуры с высоким содержанием “подвешенных” связей С=С.

В ходе исследования кинетики полимеризации под действием УФ-облучения установлена высокая реакционная способность метакрильных групп олигомеров ДМДЭГ. Как и в случае ДМДЭГ, предельные конверсии связей С=С при полимеризации *n*-ДМДЭГ достигают высоких значений ~70%. Вместе с тем наблюдается существенное снижение скорости полимеризации и подавление гель-эффекта, реакция протекает в режиме автоторможения (рис. 6а), вероятно, вследствие высокой подвижности коротких полимерных цепей и снижения диффузионного контроля реакции обрыва.

Одной из причин гель-эффекта в трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов является увеличение суммарной площади приповерхностных слоев зерен (микрогеля) – густосетчатых частиц, играющих роль автономных микропреакторов, скорость полимеризации в которых выше, чем в среде, окружающей зерна (локальный гель-эффект) [33]. Другая причина – уплотнение приповерхностных слоев (редкосетчатый полимер), приводящее к снижению константы скорости обрыва и в конечном итоге к повышению локальной скорости полимеризации в микропреакторе. Изменение физических свойств реакционной системы при переходе от линейных молекул диметакрилата к объемистым макромолекулярным структурам различной степени разветвленности, таким как полифункциональные макрореагенты, вероятно, способствует устранению причин, приводящих к развитию локального гель-эффекта. Следствием этого может быть снижение масштабов микрогетерогенности в трехмерной радикальной полимеризации полифункциональных макрореагентов.

Можно предположить, что одной из причин изменения кинетических закономерностей является реакция β-расщепления. Известно [7, 20], что олигомеры, содержащие концевую связь С=С, способны выступать в качестве агентов передачи цепи. Это обусловлено тем, что двойные связи, образующиеся в результате отрыва атома Н от

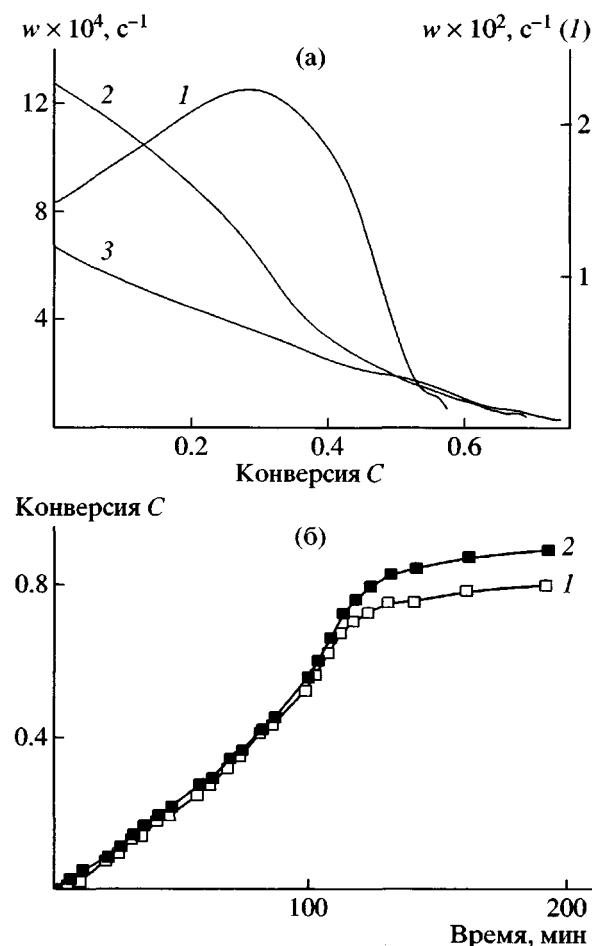


Рис. 6. Кинетика полимеризации ДМДЭГ (1) и *n*-ДМДЭГ (2, 3) под действием УФ-облучения (а) и кинетика сополимеризации *n*-ДМТЭГ (1) с дейтерированым ММА (2) (б); инициатор – 2,2-диметокси-2-фенилацетофеон (0.4 мас. %) (а) и дициклогексилпероксидкарбонат (3 мас. %) (б). [ММА] = 60 мас. %, $T = 30^\circ\text{C}$.

группы СН₃ полимерного радикала при его взаимодействии с Со(II)П, не способны участвовать в росте полимерных цепей из-за стерических ограничений и при взаимодействии с радикалами подвергаются β-расщеплению. В трехмерной полимеризации олигомеров эта реакция может играть важную структурообразующую роль, ограничивая рост микрогелевых частиц и подавляя локальный гель-эффект.

На рис. 6б представлены результаты ИК-спектроскопического исследования раздельной кинетики трехмерной радикальной сополимеризации *n*-ДМТЭГ с дейтерированным аналогом ММА. Видно, что “подвешенные” метакрильные группы *n*-ДМТЭГ легко сополимеризуются с винило-

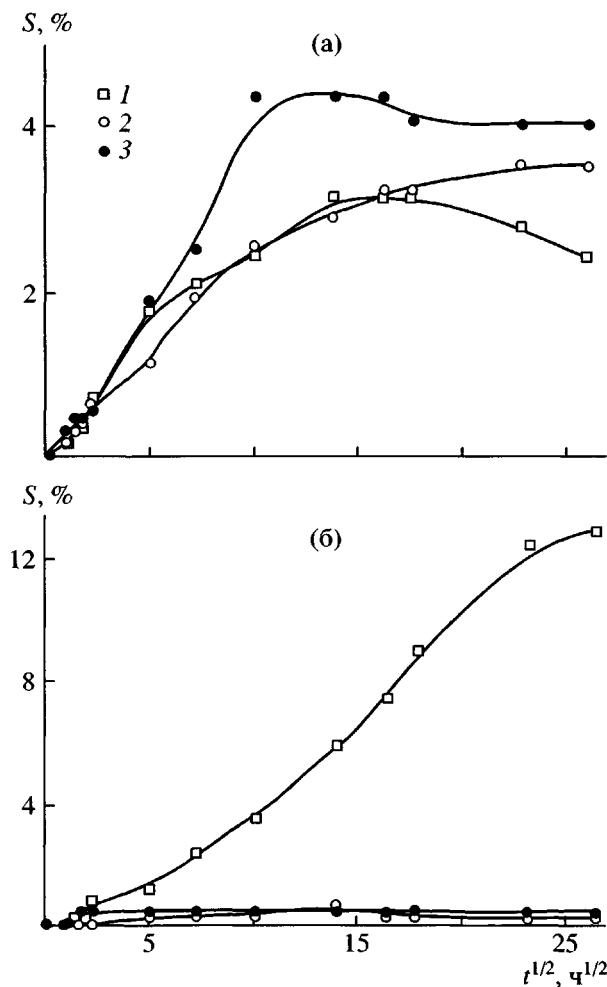


Рис. 7. Кинетика сорбции паров воды (а) и бензола (б) полимерами ДМДЭГ (1) и *n*-ДМДЭГ (2, 3). $T = 20^\circ\text{C}$. S – сорбция. Конверсия С=С связей 53.7 (1), 54.1 (2) и 55.7% (3).

вым мономером. При этом реакционная способность метакрильных групп *n*-ДМТЭГ и дейтерированного аналога MMA практически одинакова в широком интервале превращений.

С целью изучения особенностей формирования полимерных сеток на основе олигомеров, предварительно синтезированных в режиме катализа передачи цепи, было проведено сравнительное структурно-физическое исследование полимеров, полученных путем радикальной полимеризации традиционного диметакрилата – ДМДЭГ и *n*-ДМДЭГ. Эти исследования включали диффузионное зондирование полимеров молекулами диффузантов разного размера и термодинамического сродства (бензол, вода), а также определение их упругих и деформационных характеристик в режиме одноосного сжатия.

Кинетика сорбции воды и бензола является характеристикой структуры сополимеров. В случае воды диффузионно-сорбционные свойства определяются наличием структурных дефектов типа микротрешин, возникающих вследствие внутренних напряжений, и возможностью образования Н-связей со сложноэфирными группами. Таким образом, сорбция воды может служить тестом на дефектность образующейся полимерной сетки.

Кинетические кривые сорбции воды полимерами ДМДЭГ и *n*-ДМДЭГ приведены на рис. 7. Из рис. 7а видно, что эти кривые относятся к псевдо-нормальному типу. Это означает, что скорость сорбции определяется скоростью диффузии молекул воды в полимерной матрице. Процессы диффузии воды в исследованных полимерах подчиняются закону Фика, т.е. полимеры по отношению к диффузии воды ведут себя как изотропные среды, и коэффициент диффузии не зависит от концентрации диффузанта.

Из линейных участков зависимостей $M(t^{1/2})$ рассчитаны коэффициенты диффузии воды D . Согласно расчетам, полимеры имеют близкие значения коэффициентов диффузии, лежащие в интервале $(0.9–1.3) \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Полученные значения согласуются с известными данными по коэффициентам диффузии для полимеров ДМТЭГ [33]. Близость величин D может означать, что исследованные полимеры имеют одинаковую микроструктуру, и сорбция воды протекает по характерному для полидиметакрилатов механизму: диффузионный поток распространяется от одного микрообъема, содержащего центры сорбции (гидрофильные группы в дефектах упаковки), к другому по каналам, роль которых играют рыхлые прослойки между зернами [33].

Отсутствие различий в количественных характеристиках сорбции воды свидетельствует о близком уровне дефектности исследованных полимеров. Таким образом, полимеры на основе полифункциональных макрореагентов, отличающихся от обычных диметакрилатов своими физико-химическими параметрами (ММ, разветвленность, вязкость), характеризуются практически одинаковыми диффузионно-сорбционными свойствами по отношению к воде.

Иная картина наблюдается в случае сорбции бензола исследованными полимерами. При переходе от воды (не растворитель) к бензолу (раство-

ритель) имеют место существенные различия в кинетике сорбции полимерами (рис. 7б). Кривая сорбции бензола, обладающего высоким термодинамическим сродством, полимером ДМДЭГ (рис. 7б) относится к аномальному S-образному типу, характерному для случаев, когда скорость сорбции лимитируется скоростью релаксации напряжений, возникающих в полимерной матрице при введении в нее молекул сорбата. Скорости сорбции и предельные уровни сорбции бензола полимерами на основе *n*-ДМДЭГ значительно ниже, чем в случае полимера ДМДЭГ. Можно предположить, что в условиях отсутствия локального гель-эффекта полимеры на основе *n*-ДМДЭГ имеют особую морфологию, отличную от той, что реализуется в случае обычных диметакрилатов в виде густосетчатых частиц, разделенных прослойками редкосетчатого полимера. Такие изменения в морфологии могут включать в себя размеры и количество микрогелевых частиц, рыхлых прослоек, а также степень их сшивания. Причиной этого, очевидно, является существенное различие в физико-химических параметрах исходных реагентов.

Диффузионно-сорбционные свойства полимеров ДМДЭГ и *n*-ДМДЭГ по отношению к бензолу согласуются с данными физико-механических измерений. На рис. 8 приведены типичные деформационные кривые, на основании которых (из наклонов линейных участков кривых $\sigma = f(\epsilon)$) были определены характеристические параметры исследованных материалов – модули упругости E_1 и вынужденной эластичности E_2 . Величина E_1 отражает вклад в свойства полимера двух сеток, физической и химической. При определенном напряжении σ_1 наблюдается релаксационный переход, переводящий полимер из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое с модулем E_2 (рис. 8).

В табл. 3 приведены результаты измерения механических свойств полимеров. Из полученных

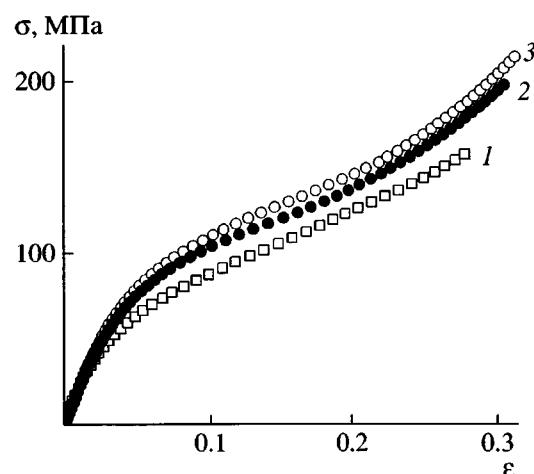


Рис. 8. Диаграммы напряжение–деформация полимеров ДМДЭГ (1) и *n*-ДМДЭГ (2, 3). Скорость деформирования $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. $T = 20^\circ\text{C}$.

данных следует, что полимеры на основе ДМДЭГ и *n*-ДМДЭГ не обнаруживают значительных различий в модулях упругости E_1 и вынужденной эластичности E_2 . Так, при переходе от полимеров ДМДЭГ к полимерам *n*-ДМДЭГ незначительно увеличивается (в пределах ошибок измерений) E_1 и несколько снижается E_2 . Вместе с тем заслуживают особого внимания значения σ_1 , при которых начинаются отклонения от гуковской зависимости, и величина $\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$, соответствующая ширине перехода из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое.

В случае полимеров *n*-ДМДЭГ значение σ_1 оказывается выше, чем для полимера ДМДЭГ (табл. 3). При этом в полимере *n*-ДМДЭГ переход из гуковской области наблюдается при более высоких деформациях ϵ . Поскольку релаксационный переход осуществляется путем разрушения узлов физической сетки, можно предположить, что время жизни физических узлов полимерной сетки *n*-ДМДЭГ оказывается выше, чем для обычного полимера ДМДЭГ. Таким образом, фи-

Таблица 3. Физико-механические свойства полимеров на основе ДМДЭГ и *n*-ДМДЭГ

Полимер	$E_1 \times 10^{-2}$, МПа	$E_2 \times 10^{-2}$, МПа	σ_1 , МПа	ϵ_1	σ_2 , МПа	ϵ_2	$\Delta\sigma$
ДМДЭГ	19.7	3.7	21.5	0.0105	84.1	0.0911	62.6
<i>n</i> -ДМДЭГ*	20.3	3.3	30.9	0.0159	105.8	0.1247	74.9
<i>n</i> -ДМДЭГ**	21.4	3.4	36.8	0.0183	123.7	0.1373	86.9

* $M_n = 997$, $M_w = 3820$, $M_w/M_n = 3.8$.

** $M_n = 1326$, $M_w = 7720$, $M_w/M_n = 5.8$.

зическая сетка в полимерах *n*-ДМДЭГ более стабильна. Этому способствует, вероятно, взаимное пространственное расположение центров межмолекулярного взаимодействия, которое обеспечивается за счет высокого уровня локальной молекулярной подвижности вблизи потенциальных физических узлов и подходящих конформаций фрагментов химической сетки, несущих эти узлы [33].

Полученные результаты указывают на то, что полимеры *n*-ДМДЭГ характеризуются большей прочностью при растяжении, так как известно [34], что для стеклообразных густосетчатых полимеров величина σ_1 совпадает с прочностью при растяжении. Максимальной прочностью при растяжении обладает полимер, полученный на основе олигомера ДМДЭГ, характеризующегося более широким ММР и большей величиной M_n . Ширина перехода $\Delta\delta$ из стеклообразного состояния в вынужденно-эластическое оказывается выше для полимера *n*-ДМДЭГ, чем в случае ПДМДЭГ, и также коррелирует с ММ исходных олигомеров.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о различии структурно-физических свойств полимеров, полученных путем радикальной полимеризации олигомеров, предварительно синтезированных в режиме катализа передачи цепи, и обычных диметакрилатов. Изменение физико-химических параметров исходных реагентов (ММ, содержание связей C=C, вязкость и т.д.), по-видимому, может приводить к изменениям структуры образующегося полимера на топологическом (молекулярном) и морфологическом (надмолекулярном) уровнях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что радикальная (ко)полимеризация в присутствии агентов катализа передачи цепи является эффективным методом синтеза полифункциональных макрореагентов с разнообразным набором физико-химических параметров. Варьируя соотношение инициатор–агент катализа передачи цепи–ДМФА–сомономер, можно осуществить контролируемый синтез полифункциональных макрореагентов с высоким выходом, различными молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием реакционноспособных двойных связей, а

также использовать их в качестве прекурсоров для конструирования гомо- и сополимеров различной макромолекулярной архитектуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan Z. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 20. P. 5616.
2. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
3. Gurr P.A., Qiao G.G., Solomon D.H., Harton S.E., Spontak R.J. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5650.
4. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
5. Больбит Н.М., Изюмников А.Л., Рогожкина Е.Д., Файзи Н.Х., Чикин Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1621.
6. Могилевич М.М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. М.: Химия, 1977.
7. Gridnev A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
8. Forster D.J., Heuts J.P.A., Davis T.P. // Polymer. 2000. V. 41. № 4. P. 1385.
9. Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
10. Смирнов Б.Р., Плотников В.Д., Озерковский Б.В., Роцупкин В.П., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2588.
11. Gridnev A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 10. P. 1753.
12. Озерковский Б.В., Плотников В.Д., Роцупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1816.
13. Голиков И.В., Семянников В.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 304.
14. Рачинский Ф.Ю., Рачинская М.Ф. Техника лабораторных работ. Л.: Химия, 1982.
15. Плотников В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 11. С. 1823.
16. Pierik S.C.J., Vollmerhaus R., van Herk A.M. // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. № 8. P. 1090.
17. Белопольская Т.В., Трапезникова О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 5. С. 1119.

18. Кузнецов Н.А., Смолянский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 6. С. 1271.
19. Озерковский Б.В., Рощупкин В.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 157.
20. Haddleton D.M., Maloney D.R., Suddaby K.G., Clarke A., Richards S.N. // Polymer. 1997. V. 38. № 25. P. 6207.
21. Haddleton D.M., Topping C., Kukulj D., Irvine D. // Polymer. 1998. V. 39. № 14. P. 3119.
22. Huybrechts J., Bruylants P., Vaes A., De Marre A. // Progr. Organic Coating. 2000. V. 38. № 2. P. 67.
23. Norman J., Moratti S.C., Slark A.T., Irvine D.J., Jackson A.T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 24. P. 8954.
24. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. № 3. С. 222.
25. Heuts J.P.A., Forster D.J., Davis T.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3907.
26. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. № 3. С. 247.
27. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 373.
28. Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 5.
29. Roberts G.E., Heuts J.P.A., Davis T.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 7765.
30. Roberts G.E., Heuts J.P.A., Davis T.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 6. P. 752.
31. Roberts G.E., Barner-Kowollik C., Davis T.P., Heuts J.P.A. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 4. P. 1054.
32. Курмаз С.В., Тарасов В.П., Березин М.П., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1637.
33. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
34. Moloney A.C., Kausch H.H., Stieger H.R. // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. № 1. P. 208.

Di(Meth)acrylate-Based Polyfunctional Macroreagents Prepared by Free-Radical (Co)Polymerization in the Presence of Co(II)-Containing Macrocycles

S. V. Kurmaz, M. L. Bubnova, E. O. Perepelitsina, and G. A. Estrina

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

Abstract—Soluble low-molecular-mass oligomers of different di(meth)acrylates were synthesized by free-radical (co)polymerization under the regime of chain transfer catalyzed by Co(II)-containing macrocycles. The relation between the conditions of polymerization and the molecular-mass characteristics of the oligomers was determined. It was shown that these oligomers containing pendant (meth)acrylic groups are capable of further transformations and demonstrate high reactivity in free-radical (co)copolymerization processes. Network polymers were prepared on the basis of oligomers that were preliminarily synthesized under the catalytic chain-transfer regime. The diffusion–sorption and mechanical properties of these polymers were investigated.