

УДК 541.64:547.39

## СИНТЕЗ НОВЫХ ПОЛИЭФИРДИ(МЕТ)АКРИЛАТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАЛКИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. Б. А. Розенберг, Л. М. Богданова, Г. Н. Бойко, Л. Л. Гурьева,  
Э. А. Джавадян, Н. Ф. Сурков, Г. А. Эстрина, Я. И. Эстрин

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

Поступила в редакцию 13.05.2004 г.

Принята в печать 08.12.2004 г.

Взаимодействием продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтилакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата с акрилоилхлоридом, терефталоилхлоридом и 4,4'-дициклогексиленметандиизоцианатом синтезированы новые полиефирыдиполиакрилаты и полиефириуретандиполиакрилаты. На основе полученных полимерных диакрилатов по реакции Михаэля с 4,4'-диаминодициклогексиленметандиизоцианатом осуществлен синтез полиефирыдиполиакрилатов и полиефириаминов с контролируемой степенью полимеризации, содержащих одновременно в каждом звене основной цепи простые, сложноэфирные, уретановые и аминогруппы. Охарактеризованы структура, ММР и РТФ всех полученных полимеров. С использованием радикальной полимеризации на основе синтезированных полиефирыдиполиакрилатов получены сетчатые полимеры и охарактеризованы некоторые их свойства.

### ВВЕДЕНИЕ

Отверждаемые олигоэфиры и олигоэфириуретаны с двумя концевыми (мет)акрилатными группами широко используются в промышленности для получения покрытий, конструкционных, оптических, герметизирующих и других материалов и изделий. Обычными способами их синтеза являются процессы конденсации простых и сложных гидроксиолигоэфиров с (мет)акриловой кислотой или ее хлорангидридом [1, 2]. Для введения в основную цепь олигомера уретановых групп используют удлинение цепи гидроксиолигоэфиров взаимодействием их с дизоцианатами [3, 4].

Ранее нами было показано, что анионная полимеризация гидроксиалкил(мет)акрилатов, протекающая с переносом протона в каждом акте роста цепи и приводящая вследствие этого к изомеризации основной цепи образующегося полимера, сопровождается также реакцией обменного взаимодействия полимерных цепей по механизму

переэтерификации [5–10]. Последняя реакция приводит к образованию смеси полиефирных цепей с различными концевыми функциональными группами: полиефирыдиполиакрилатов, полиефириолов и полиефириров, имеющих одну концевую ненасыщенную группу и одну гидроксильную группу (макромономеров). Установлено также, что при анионной полимеризации в незначительной мере может иметь место также реакция макроциклизации вследствие атаки активного растущего аллоксидного аниона на концевую ненасыщенную группу собственной макромолекулы. Таким образом, в результате анионной полимеризации гидроксиалкил(мет)акрилатов образуется сложная смесь полиефиров с различными концевыми функциональными группами. Количественный анализ указанной смеси успешно осуществлен нами при использовании метода жидкостной хроматографии в условиях, близких к критическим [11]. Однако использование этого метода для препаративного разделения смесей полимеров в настоящее время представляется весьма проблематичным.

В то же время все молекулы, содержащие концевые гидроксильные группы, могут быть легко превращены в полиефирыдиполиакрилаты или полиефириуретандиполиакрилаты с использованием

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32674a), Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 04-12-131) и Международного научно-технического центра (проект 1918).

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

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики ОГЭА и ОГЭМА

Исходный олигомер	$M_n$	ГПХ		РТФ*, %				$T_c$ , °C
		$M_w$	$M_w/M_n$	1	2	3	4	
ОГЭА	730	1490	2.04	27.6	3.4	45.7	23.3	-47
	1860	3730	2.00	20.9	10.4	50.3	18.4	-47
ОГЭМА	250	300	1.2	50.7	-	48.1	-	-

\* 1 – полиэфирдиакрилаты, 2 – макроциклы, 3 – макромономер, 4 – полиэфирдиол.

хорошо известных методов (мет)акрилирования. Эти продукты отличаются от известных олиго-эфирдиакрилатов строением основной цепи, в каждом звене которой чередуются простые эфирные и сложноэфирные группы. Такая структура цепи олигомеров может привести к появлению новых интересных особенностей в свойствах материалов на их основе. Возможно, что такие материалы найдут применение либо в качестве самостоятельных связующих в полимерных композициях, либо в качестве модифицирующих добавок для улучшения характеристик широко применяемых композиций.

В настоящей работе изложены результаты работы по синтезу полиэфирди(мет)акрилатов и полиэфиуретанди(мет)акрилатов на основе олигомеров, образующихся при анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов, и изучению некоторых свойств сетчатых полимеров, полученных при их радикальной полимеризации.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты

2-Гидроксиэтилакрилат (ГЭА) и 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) фирмы "Aldrich" дополнительно очищали вакуумной перегонкой. Физико-химические свойства мономеров приведены в работе [9]. Олигомеры ГЭА и ГЭМА (ОГЭА и ОГЭМА соответственно) получали анионной полимеризацией указанных мономеров в массе под действием *трет*-бутилата лития в присутствии небольшого количества добавок 2,2',6,6'-тетраметилпиперидил-1-оксила для предотвращения радикальной полимеризации [9]. Физико-химические характеристики продуктов олигомеризации (ОГЭА и ОГЭМА), использованных для синтеза полиэфирди(мет)акрилатов, приведены в табл. 1.

Толуол квалификации ч. очищали по методике [12]. Триэтиламин перегоняли и хранили над

гидридом кальция. Терефталоилдихлорид возгоняли в вакууме и хранили в эксикаторе над свежепрокаленным  $\text{CaCl}_2$ . Этиленгликоль очищали перегонкой под вакуумом. Перекись бензоила перекристаллизовывали из хлороформа; 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат (ДЦГМДИ) фирмы "Bayer", 4,4'-дициклогексилметандиамин (ДЦГМДА), дигидротриауринат олова использовали без предварительной очистки.

### Методы исследования

Исходные реагенты и синтезированные полиэфирди(мет)акрилаты характеризовали с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, химического и элементного анализа, дифференциальной сканирующей и изотермической калориметрии, ТМА и жидкостной хроматографии.

ИК-спектроскопический анализ проводили в раздавленной капле или в таблетках с КBr на приборе "Specord M-80" с программным обеспечением "Soft Spectra 5.0". Содержание двойных связей определяли по полосам поглощения 1636 и 812  $\text{cm}^{-1}$ , а изоцианатной группы – по полосе поглощения 2260  $\text{cm}^{-1}$ . В качестве внутреннего стандарта использовали полосу 1730  $\text{cm}^{-1}$ , ответственную за валентные колебания группы  $\text{C}=\text{O}$ , и полосы поглощения 2930 или 2885 и 1450  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей  $\text{CH}$  в группах  $\text{CH}_2$ .

Кроме того, для количественного определения изоцианатных и гидроксильных групп использовали метод химического титрования [13], а для анализа двойных связей – каталитическое гидрирование в монослое или метод бромирования [14].

Спектры ПМР и ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре AC-200P фирмы "Bruker" (200 МГц для  $^1\text{H}$  и 50 МГц для  $^{13}\text{C}$ ) при 25°C с накоплением сигналов. Для измерений использовали растворы

олигомеров в четыреххлористом углероде или в дейтерированном хлороформе.

Хроматографические исследования мономеров выполняли на жидкостном хроматографе фирмы "Waters" с рефрактометрическим и УФ-детекторами в адсорбционном режиме, а исходных олигомеров и продуктов реакции – в эксклюзационном и критическом режимах.

Теплоту исследованных реакций, температуру плавления и стеклования определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 822e фирмы "Mettler-Toledo" при скорости нагревания 3–5 град/мин. Температуру стеклования измеряли также термомеханическим методом на приборе УИП-70 при скорости подъема температуры 2.5 град/мин.

#### *Методы синтеза*

Полиэфиуретанди(мет)акрилаты синтезировали по реакции уретанообразования взаимодействием эквифункциональных количеств изоцианатных и гидроксильных групп мономеров или соответствующих олигомеров. Полиэфириди(мет)акрилаты получали двумя способами.

А. Взаимодействием олигомеров с небольшим избытком хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот по отношению к гидроксильным группам в присутствии акцептора хлористого водорода (триэтиламина).

Б. Взаимодействием терефталоилдихлорида с мономерами или олигомерами и этиленгликolem в присутствии триэтиламина. В этом случае использовали строго эквивалентные количества хлорангидридных и гидроксильных групп.

Ниже кратко изложены условия синтеза полиэфиуретанди(мет)акрилатов и полиэфириди(мет)акрилатов.

**Полиэфиуретанди(мет)акрилаты.** Реакцию проводили при 60–80°C в присутствии дибутилдilaурината олова ( $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л). Для предотвращения радикальной полимеризации в качестве ингибитора в реакционную смесь добавляли нитроксильный радикал ( $\sim 10^{-4}$  моль/л). Условия синтеза определяли по результатам предварительных калориметрических исследований в изотермическом и сканирующем режимах.

**Полиэфириди(мет)акрилаты.** Метод А. В трехгорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой, капельной воронкой и обратным ходильником в токе сухого аргона заливали 20%-ный раствор ОГЭА в толуоле, добавляли расчетное количество триэтиламина. При перемешивании прикалывали 30%-ный раствор небольшого избытка (5–10%) акрилоилдихлорида в толуоле. После окончания дозировки реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, осадок солянокислой соли триэтиламина отфильтровали, раствор промывали водой до отсутствия ионов хлора, растворитель удаляли при нагревании раствора в вакууме при барботировании воздуха через капилляр. Выход продукта реакции практически количественный.

Метод Б. Учитывая возможное различие в реакционной способности гидроксилсодержащих компонентов – ГЭА (ОГЭА) и этиленгликоля при их взаимодействии с терефталоилдихлоридом, при синтезе олигоэфиридиакрилатов варьировали порядок смешения реагентов. Первый способ смешения состоял в одновременной загрузке гидроксилсодержащих компонентов и последующем проведении конденсации аналогично методу А. Выпавший осадок, содержащий главным образом хлористый триэтиламмоний, отфильтровывали, промывали толуолом и высушивали. Фильтрат соединяли с толуольным раствором продукта реакции. Осадок промывали водой до исчезновения в промывной воде ионов хлора, затем ацетоном, высушивали и взвешивали. Вязкие, липкие, прозрачные или мутные продукты в зависимости от соотношения реагентов получали после удаления толуола под вакуумом. По первому способу (Б-1) были синтезированы полиэфиридиакрилаты I, II и III, соответствующие соотношениям реагентов ГЭА (I) или ОГЭА (II и III) : этиленгликоль : терефталоилдихлорид по функциональным группам, равным 1 : 2 : 3 (I и III) 2 : 0 : 2 (II).

Второй способ смешения (Б-2) состоял в последовательной загрузке гидроксилсодержащих компонентов: этиленгликоль прикалывали в реакционную смесь после завершения дозировки терефталоилдихлорида к раствору ОГЭА в толуоле. Дальнейший порядок действий был такой же, как и в первом способе. По второму способу синтезировали полимер IV при функциональном соотношении реагентов ОГЭА : этиленгликоль : терефталоилдихлорид = 1 : 2 : 3.

**Таблица 2.** Условия синтеза и свойства продуктов взаимодействия с ДЦГМДИ 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов и их олигомеров

Полиэфир-ди(мет)акрилат на основе	Условия реакции		Выход, %	$\Delta H$ , кДж/моль	Свойства продуктов		
	$T$ , °C	$t$ , ч			$M_{n\text{эксп}}^*/M_{\text{расчет}}$	$T_{\text{пл}}^{**}$ , °C	$T_c$ , °C
ГЭА	60	22	97	65.2	480/494	54 (91.4%) 70 (8.6%)	-32
ГЭМА	80	8	95	62.0	524/522	57 (93.6%) 73 (3.1%) 85 (2.3%)	-29
ОГЭА-730	60	260	82	50.9	1990 (2.07/1720)	-	-36
ОГЭА-1860	60	170	91	68.4	4050 (1.80/3980)	-	-37
ОГЭМА-250	65	90	96	58.5	570 (1.60/760)	-	-60

\* В скобках указана величина  $M_w/M_n$ .

\*\* В скобках указано весовое содержание пика в %.

Сетчатые полимеры получали полимеризацией синтезированных полиэфирдиметакрилатов в массе в присутствии 1% перекиси бензоила в сканирующем режиме.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Полиэфиуретанди(мет)акрилаты

Основные результаты по синтезу полиэфиуретанди(мет)акрилатов суммированы в табл. 2. Полученные на основе ГЭА и ГЭМА соединения представляют собой кристаллические воскообразные продукты с явно выраженным двумя (продукты на основе ГЭА) и тремя (на основе ГЭМА) температурами плавления (табл. 2). Они хорошо растворяются в ТГФ, хлористом метиле и несколько хуже в толуоле. Выход продуктов реакции практически количественный. Энталпия образования уретановой группы при взаимодействии гидроксильной и изоцианатных групп составляет 65.2 и 62.4 кДж/моль соответственно. Как и следовало ожидать, реакционная способность гидроксильных групп обоих мономеров в реакции уретанообразования практически одинакова.

В ходе реакции вязкость системы растет и к концу процесса увеличивается в ~20 раз. Предельная конверсия по группам NCO не превышает 0.95. Время реакции в отсутствие добавок катализатора, особенно в случае более высокомолекулярных ОГЭА, увеличивается до нескольких суток. Полученные олигоэфиуретанди(мет)акрилаты представляют собой очень вязкие прозрачные жидкости светло-желтого цвета с содержанием диакрилата не менее 90% (рис. 1).

По данным ДСК, реакция ОГЭМА с ДЦГМДИ начинается уже при комнатной температуре. Максимальная скорость достигается при 74°C. Полученный продукт представляет собой вязкую прозрачную переохлажденную жидкость с  $T_c = -60^\circ\text{C}$ , медленно кристаллизующуюся при комнатной температуре. По данным, полученным термооптическим методом в поляризованном свете на нагревательном столике "Боэтиус", продукт имеет признаки ЖК-состояния. Содержание диакрилатов составляет 96%.

### Полиэфирди(мет)акрилаты

Полученные по методу А акрилованные ОГЭА представляют собой однородные вязкие продукты, внешне не отличимые от исходного

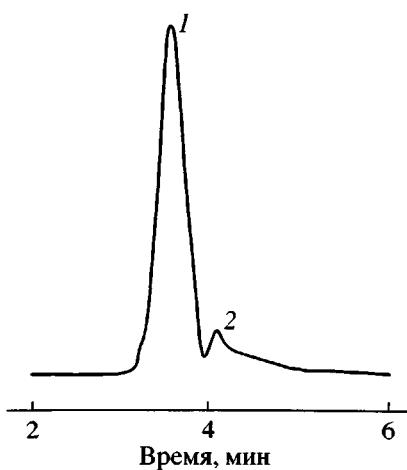


Рис. 1. РТФ полиэфиуретандиакрилата, полученного конденсацией ОГЭА-730 с ДЦГМДИ: 1 – диакрилат, 2 – макроцикли.



Рис. 2. РТФ-хроматограмма диакрилата ОГЭА.

олигомера. Хроматограммы в эксклюзионном режиме исходного ОГЭА и акрилированного продукта практически идентичны. Как и следовало ожидать, циклические олигомеры ОГЭА не претерпевают никаких изменений в ходе акрилирования (рис. 2). Химический и ИК-спектроскопический анализ на содержание гидроксильных групп показывает их полное отсутствие; содержание двойных связей близко к расчетному.

При конденсации ГЭА и этиленгликоля с терефталоилдихлоридом в соотношении 1 : 2 : 3 по методу Б-1 образуются растворимая и не

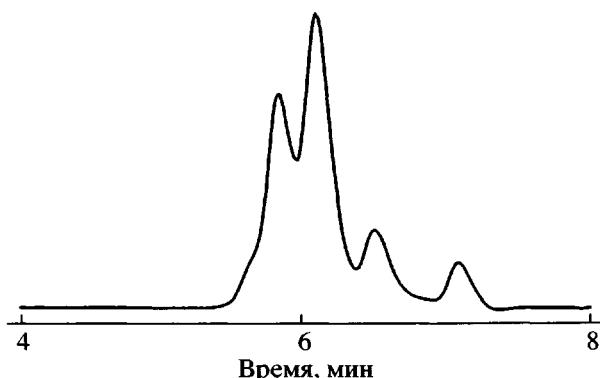
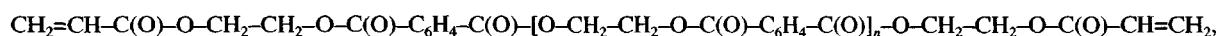


Рис. 3. Эксклюзионная хроматограмма растворимой в толуоле фракции продукта реакции ГЭА, этиленгликоля и терефталоилдихлорида (фракция I-1).

растворимая в толуоле фракции. Их суммарный выход равен 94%. Физико-химические характеристики отдельных продуктов приведены в табл. 3. Основная растворимая в толуоле фракция (71%) состоит из четырех олигомергомологов (рис. 3)<sup>2</sup> с довольно хорошо разрешенными пиками на эксклюзионной хроматограмме; 90.4% этой фракции представляет собой полимердиакрилат (табл. 3). По результатам ПМР-спектроскопии усредненная формула указанной фракции может быть представлена в следующем виде:



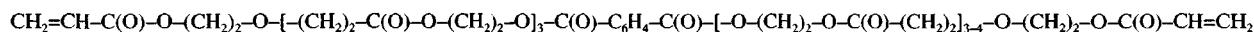
где  $n = 1$  (продукт I-1).

Рассчитанная для этой формулы ММ удовлетворительно совпадает с результатами, полученными прямыми измерениями методом эксклюзионной хроматографии и по концентрации концевых двойных связей (табл. 3). В ИК-спектре продукта I-1 (рис. 4а) отчетливо видны характерные полосы поглощения групп  $\text{C}=\text{O}$  ( $1730 \text{ см}^{-1}$ ),  $\text{CH}=\text{CH}_2$  ( $1636$  и  $812 \text{ см}^{-1}$ ) и связей  $\text{CH}$  ароматического кольца ( $690$ – $790 \text{ см}^{-1}$ ).

Не растворимая в толуоле фракция (продукт I-2) также лишь частично растворима в ТГФ. По данным эксклюзионной хроматографии раствор со-

держит практически чистый олигомергомолог со средним значением  $n = 4$ . Результаты элементного анализа и ПМР подтвердили, что  $n = 4$ – $5$ . ИК-спектр нерастворимой части олигомера (рис. 4б) содержит те же характерные пики, что и для растворимой фракции.

Как и следовало ожидать, понижение концентрации срединных ароматических звеньев, а также замена мономера ГЭА на олигомер ОГЭА приводят к заметному повышению доли растворимой фракции II-1 (табл. 3). По данным ИК-спектроскопии и ПМР усредненная формула основной растворимой фракции имеет вид



<sup>2</sup> Растворимая в толуоле фракция в ТГФ растворяется не более чем на 75%, поэтому хроматограмма относится только к растворимой в ТГФ части продукта.

Таблица 3. ММ и параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  растворимых продуктов I и II

Обозначение продукта реакции	Выход продукта*, %	$M_n (M_w/M_n)$ по данным			$\delta_{\text{H}}$ , м.д.
		эксклюзационной хроматографии	ПМР	химического анализа	
I-2	29 (0)	1220	1330	980	8.12 (с. 4Н, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 5.85–6.5 (м. 3Н, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 4.72 (д. 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -внутренние); 4.47–4.6 (м. 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -концевые)
I-1	71 (90)	600	540	560	8.12 (с. 4Н, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 5.85–6.5 (м. 3Н, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 4.72 (м. 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -внутренние); 4.52–4.61 (м. 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -концевые)
II-1	94 (80)	900	1090	1170	8.12 (с. 4Н, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ); 5.81–6.47 (м. 3Н, $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ); 4.2–4.5 (м. 4Н, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ); 3.75 (м. 2Н, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-$ ); 2.61 (м. 2Н, $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-$ )

\* В скобках указана массовое содержание диакрилата в %.

Среднечисленная ММ, определяемая ПМР-, ИК- и химическим анализами (табл. 3), хорошо согласуются между собой.

Нерастворимая фракция (II-2) по результатам ПМР- и ИК-спектроскопии анализа содержит вещество, "гомологичное" основному растворимому продукту II-1.

Физико-химические характеристики продуктов реакции по первому и второму способам представлены в табл. 4. Реакция, проведенная при двустадийной загрузке ОГЭА и этиленгликоля, также сопровождалась фазовым разделением. Тем не менее, в соответствии с ожидаемым, при двустадийной загрузке ОГЭА и этиленгликоля на-

#### Влияние способа загрузки реагентов

Предварительные эксперименты показали, что при одновременной загрузке реагентов (метод Б-1) процесс конденсации сопровождается фазовым разделением с образованием твердого, не растворимого в толуоле продукта III-1 (40%), обогащенного ПЭТФ-звеньями. Основной, растворимый в толуоле продукт реакции III-2 представляет собой смесь диакрилатной фракции, изначально присутствующей в ОГЭА и не принимающей участие в реакции, и сополимера, обогащенного звеньями алифатического полиэфира.

Причиной наблюдаемого значительного отклонения состава образующихся продуктов от статистического может быть более высокая реакционная способность гидроксильных групп этиленгликоля по сравнению с ОГЭА. Очевидно, что последовательное введение гидроксилсодержащих реагентов в реакцию с терефталоидихлоридом (метод Б-2) должно устранить указанный нежелательный эффект и привести к образованию более однородного по составу продукта реакции.

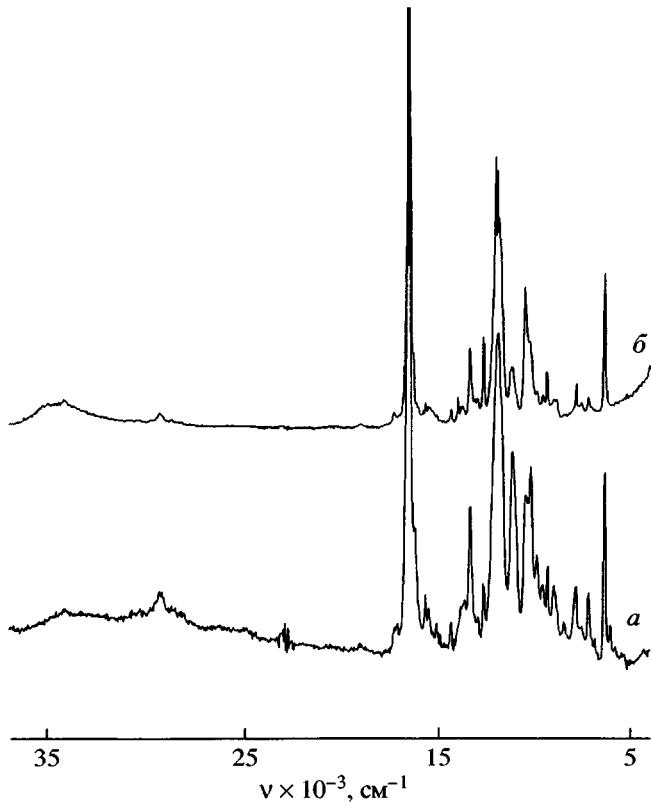


Рис. 4. ИК-спектры растворимой (а) и нерастворимой (б) в толуоле фракций продукта реакции ГЭА, этиленгликоля и терефталоидихлорида.

Таблица 4. Состав и некоторые характеристики полимеров III и IV

Фракции полимеров III и IV	Выход фракции*, %	$M_n, (M_w/M_n)$ по данным			Найдено, %		Температуры переходов, °C		$D_{Ar}/D_{C=O}^{**}$
		эксклюзационной хроматографии	ИК-спектров	химического анализа	C	H	в ЖК-состояние	изотропизация	
III-1	40	—	7700	6670	58.37	5.45	150–170	180	0.74
III-2	60 (88)	1470 (3.3)	1400	1170	56.45	6.70	—	—	0.16
IV-1	7	—	4760	—	55.47	5.53	210	280	0.84
IV-2	17	2060 (2.4)	—	—	58.70	5.62	70–90	130–150	0.25
IV-3	76 (65)	1750 (3.0)	2170	3300	56.13	7.41	—	—	0.12

\* Массовое содержание в % диакрилатных макромолекул по данным хроматографии в критических условиях.

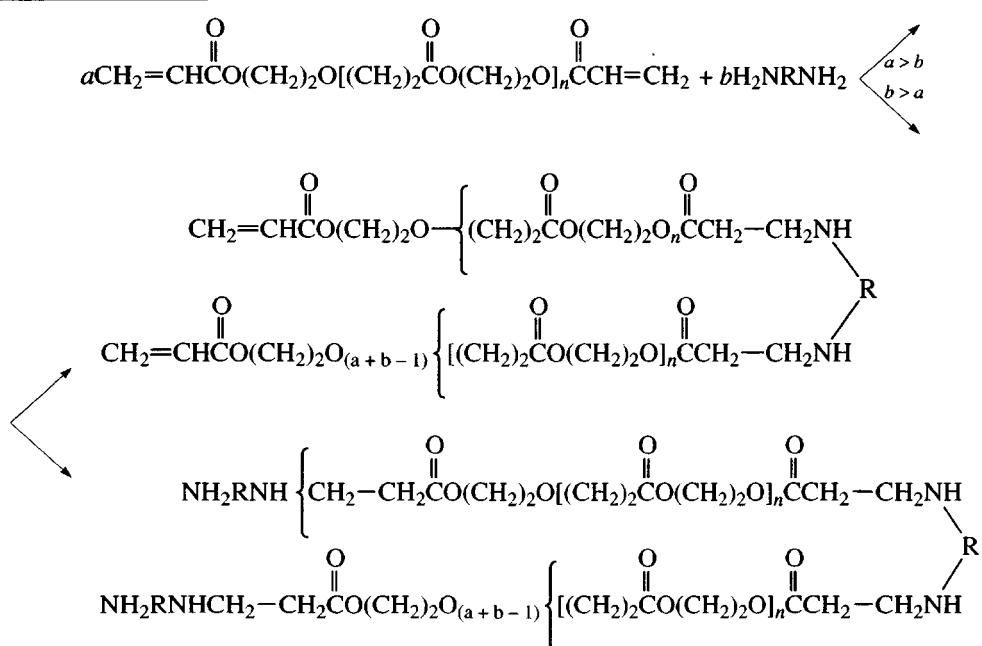
\*\* По данным ИК-спектров, приведенных на рис. 5.

блюдается заметное снижение доли (24%) не растворимых в толуоле продуктов реакции (фракции IV-1 + IV-2). Такое поведение исследуемой системы, по-видимому, связано с тем фактом, что в условиях конденсации имеет место реакция перетерификации по механизму алкоголяза; это в определенной мере нивелирует влияние эффекта двустадийной загрузки.

Интересно отметить также, что нерастворимые фракции III-1, IV-1 и IV-2 проявляют ЖК-свойства (см. предпоследний столбец табл. 4).

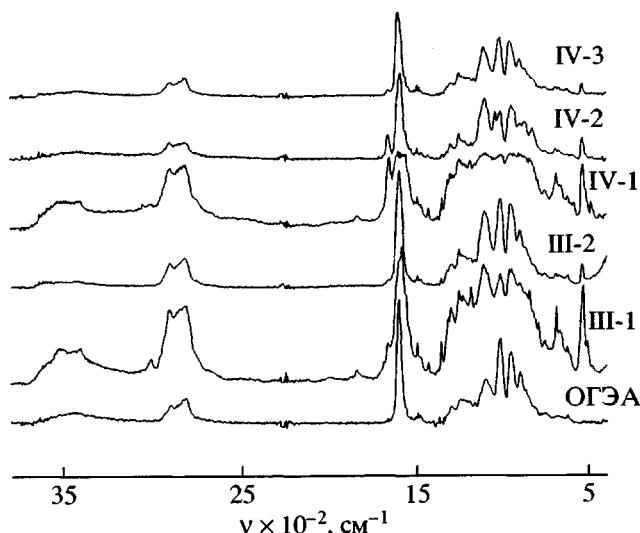
#### Регулирование длины цепи полиэфирди(мет)акрилатов

Описанные выше методы синтеза полиэфирди(мет)акрилатов приводят к полимерам сравнительно низкой ММ. Для ряда практических применений нужно иметь легко доступный и простой метод контролируемого синтеза полиэфирди(мет)акрилатов с необходимой длиной цепи. В табл. 5 приведены результаты использования для этой цели реакции Михаэля.



При избытке диакрилата образуется диакрилат с большей ММ, а при избытке диамина получа-

ется полиэфир-полиамин с концевыми аминогруппами. Полиэфиры подобного типа могут содер-



**Рис. 5.** ИК-спектры продуктов сополиконденсации ОГЭА, этиленгликоля и терефталоилхлорида.

жать до четырех различных типов гетероцепных фрагментов в основной цепи: простые и сложноэфириные, уретановые и аминогруппы, концентрацию которых можно легко контролировать. Аминогруппы легко могут быть превращены в аммониевые соли, что позволит регулировать полярность и растворимость полимера.

#### *Сетчатые полимеры на основе полиефирди(мет)акрилатов*

Все синтезированные полиефирди(мет)акрилаты легко отверждаются под действием инициаторов радикальной полимеризации или под действием УФ-облучения, образуя прозрачные эластичные полимеры.

Величины измеренных методом ДСК значений энталпий полимеризации синтезированных полиефирди(мет)акрилатов составляют  $-59\ldots-77$  кДж/моль, а температура стеклования находится в пределах  $-16\ldots-31^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые

**Таблица 5.** Физико-химические характеристики продуктов реакции диакрилатов ОГЭА с ДЦГМДА

$[\text{CH}_2=\text{CH}]/[\text{NH}_2]$	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$T_c, ^\circ\text{C}$
1 : 1.05	17820	12000	1.48	-33.5
1 : 1	15680	7850	2.00	-32.8
1.05 : 1	14360	6910	2.07	-34.9

различия в энталпиях полимеризации разных диакрилатов могут быть связаны со структурными перестройками полимерных цепей в ходе трехмерной полимеризации за счет перераспределения межмолекулярных водородных связей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с использованием хорошо разработанных реакций синтезирован ряд новых полиефиров на основе продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов. Отличительная особенность синтезированных полимеров состоит в том, что они могут содержать одновременно до четырех различных типов гетероцепных фрагментов в основной цепи, а именно: простые и сложноэфириные, уретановые и аминогруппы, концентрацию которых можно легко контролировать.

Следует отметить, что синтезированные полиефирди(мет)акрилаты содержат небольшое количество макроциклических молекул, заимствованных из исходной смеси продуктов анионной полимеризации 2-гидроксиэтил(мет)акрилатов. Хотя синтезированные полиефирди(мет)акрилаты уже успешно используются для ряда практических применений, мы в настоящее время продолжаем работу по разделению компонентов этой бинарной смеси, поскольку присутствие макроциклов в полиефирди(мет)акриатах негативно сказывается при некоторых их применениях. С другой стороны, макроциклические полиефиры, содержащие в молекуле простые и сложноэфириные группы, являются новыми интересными аналогами краун-эфиров, выделение которых в чистом виде и их исследование представляет самостоятельный интерес.

Авторы признательны Б.А. Комарову, который синтезировал и предоставил образцы ОГЭА и ОГЭМА, использованные в работе, Е.В. Стовбун за помощь в проведении эксперимента, В.В. Комаратовой и В.П. Лодыгиной за проведение функционального анализа и А.С. Астаховой за проведение элементного анализа.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коршак В.В., Виноградова С.В. Неравновесная поликонденсация. М.: Наука, 1972.

2. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиры акрилаты. М.: Химия, 1967.
3. Саундерс Дж.Х., Фриши К.К. // Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968.
4. Омельченко С.И. Сложные олигоэфиры и полимеры на их основе. Киев: Наукова думка, 1976.
5. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
6. Transreactions in Condensation Polymers/Ed. by Fakirov S. Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Toronto: Wiley, 1999.
7. Rozenberg B.A. // Int. J. Plastics Technol. 2003. V. 6. № 1. P. 17.
8. Rozenberg B.A. // Macromol. Symp. 2003. V. 199. P. 443.
9. Розенберг Б.А., Богданова Л.М., Джавадян Э.А., Комаров Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л., Эстрин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 1. С. 5.
10. Розенберг Б.А., Гурьева Л.Л., Джавадян Э.А., Эстрин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1454.
11. Эстрин Г.А., Комаров Б.А., Эстрин Я.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 207.
12. Вайсбергер А., Прокскуэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. // Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
13. Гафурова М.П., Лодыгина В.П., Григорьева В.А., Черный Г.И., Комратова В.В., Батурина С.М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
14. Методы анализа акрилатов и метакрилатов. Практическое руководство. М.: Химия, 1972.

## Synthesis of New Poly(ester di(meth)acrylate)s Based on Hydroxyalkyl (Meth)acrylates

**B. A. Rozenberg, L. M. Bogdanova, G. N. Boiko, L. L. Gur'eva,  
E. A. Dzhavadyan, N. F. Surkov, G. A. Estrina, and Ya. I. Estrin**

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

**Abstract**—New poly(ester di(meth)acrylate)s and poly(esterurethane di(meth)acrylate)s were synthesized by interaction of products of anionic polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate with acryloyl chloride, terephthaloyl chloride, and 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate. By the Michael reaction of the obtained polymeric diacrylates with 4,4'-diaminodicyclohexylmethane, poly(ester di(meth)acrylate)s and poly(ether ester diamine)s with a controlled degree of polymerization containing ether, ester, urethane, and amino groups in each repeating unit of the main chain were synthesized. The structure, the molecular-mass distribution, and the functionality-type distribution of all synthesized polymers were characterized. By free-radical polymerization, polymer networks were prepared from the obtained poly(ester di(meth)acrylate)s and some properties of the networks were determined.