

УДК 541(64+515):539.199.5

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С АЛКИЛМЕТАКРИЛАТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ

© 2006 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. Семенова, 1

Поступила в редакцию 29.09.2005 г.
Принята в печать 24.01.2006 г.

Исследована возможность управления процессом трехмерной радикальной сополимеризации диметакрилата этиленгликоля с алкилметакрилатами различного строения и макромолекулярного дизайна структуры образующихся сополимеров с помощью малых добавок порфирина кобальта, ограничивающего рост полимерных цепей вследствие реакции катализа передачи цепи. Показано, что стерические препятствия, создаваемые объемистыми заместителями додецилметакрилата для взаимодействия растущего радикала R^* с "подвешенными" связями $C=C$, являются дополнительным фактором, затрудняющим реакции внутренней циклизации и спшивания, ведущие к формированию сетчатой структуры.

ВВЕДЕНИЕ

В трехмерной радикальной сополимеризации мультифункциональных мономеров рост линейных цепей (реакция 1) сопровождается внутренней циклизацией (реакция 2), внутри- (реакция 3) и межмолекулярным спшиванием (реакция 4) в результате взаимодействия растущего полимерного радикала R^* с "подвешенными" связями $C=C$ в разветвленных макромолекулах, микрогелевых частицах и макрогеле [1–4]. Реакция 2 приводит к образованию малых циклов и развитию микрогетерогенности на топологическом уровне. Реакция 3 ответственна за формирование морфологической структуры сетчатого полимера, так как благодаря многочисленным локальным спшивкам индуцируется появление и рост микрогелевых частиц. В результате межмолекулярного спшивания между растущим полимерным радикалом и "подвешенными" связями $C=C$ макромолекул преполимера возникают химические спшивки и образуется нерастворимый сетчатый полимер. Очевидно, контролируя элементарные реакции 1–4, можно эффективно управлять процессом трехмерной радикальной сополимеризации мультифункциональных мономеров и конструировать

структурную образующуюся сополимеров в соответствии с поставленными целями.

Современный этап развития трехмерной радикальной сополимеризации мультифункциональных мономеров характеризуется интенсивным поиском путей управления реакциями 1–4 [4]. С этой целью варьируют скорости инициирования, роста и обрыва цепи в реакционной системе с помощью ингибиторов, агентов "живой" радикальной полимеризации и передатчиков цепи. Особое внимание уделяется методам, основанным на ограничении длины первичных полимерных цепей с помощью передатчиков цепи, например додекантиола или *m*-толуолтиола [5–9]. Уменьшение длины первичных полимерных цепей вследствие реакции передачи цепи приводит к существенным изменениям в кинетике трехмерной радикальной полимеризации и свойствах образующихся полимеров. Так, скорость полимеризации диметакрилатов в присутствии додекантиола значительно снижается, а температура стеклования образующегося полимера уменьшается на ~10 градусов [9]. Другой способ контроля длины первичных полимерных цепей основан на использовании малых добавок катализитических передатчиков цепи [10–16]. При этом реакции циклизации и спшивания могут быть полностью подавлены, и рост по-

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

лимерных цепей остановлен на стадии образования растворимых разветвленных и сверхразветвленных полимеров [11, 12, 16, 17].

Дополнительным фактором, способствующим контролю реакций, ведущих к формированию сетчатой структуры и образованию нерастворимого полимера в трехмерной радикальной сополимеризации, могут служить особенности строения сомономеров, которые позволяют изменять в реакционной системе тип и интенсивность межмолекулярных взаимодействий. В работах [5, 6] показано, что в процессе сополимеризации мультифункциональных мономеров в присутствии агента передачи цепи – додекантиола введение звеньев сомономеров с объемистыми алкильными заместителями в растущую полимерную цепь приводит к подавлению реакции межмолекулярного сшивания между полимерным радикалом R^* и “подвешенными” связями $C=C$ и, следовательно, к снижению степени сшивания в образующемся сополимере. Между тем, стимулировать реакцию межмолекулярного сшивания и, таким образом, ускорить начало гелеобразования можно с помощью сомономеров, содержащих атомные группы, способные к образованию водородных связей. Образование физических сшивок вследствие водородного связывания между карбоксильными группами сомономера, введенного в полимерную цепь, и растущим макрорадикалом, оказывает влияние на реакции внутри- и межмолекулярного сшивания в процессе сополимеризации бензилметакрилата с 1,6-гександиолдиметакрилатом с различными добавками моно(2-метакрилоилоксиэтил)сукината в присутствии додекантиола и ускоряет образование макрогеля [7, 8].

Цель настоящей работы – исследование возможностей управления процессом трехмерной радикальной сополимеризации диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) с ММА и додецилметакрилатом (ДДМА) и макромолекулярного дизайна структуры образующихся сополимеров с помощью порфирина кобальта ($Co(II)P$), ограничивающего рост первичных полимерных цепей, и выяснению роли в этом процессе строения сомономера ДДМА, содержащего объемистый алкильный заместитель $-C_{12}H_{25}$. Ранее нами было исследовано влияние реакций катализа передачи цепи, каталитического и обратимого ингибиования, протекающих в присутствии $Co(II)P$, на процесс формирования сетчатой структуры при со-

полимеризации ДМЭГ со стиролом [13, 15]. Реакционные системы ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА позволили изучить исключительно роль катализа передачи цепи в данном процессе, когда эффективная концентрация $Co(II)P$ не изменяется по ходу реакции в результате образования связи $Co-C$ в аддукте $R-Co(II)P$.

Для решения поставленной задачи проведено сравнительное исследование кинетики сополимеризации реакционных систем ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА в массе в отсутствие и в присутствии различных добавок $Co(II)P$, а также изучена структура полученных сополимеров путем измерения их диффузионно-сорбционных и физико-механических свойств. Доказательством эффективности предложенного способа управления процессом трехмерной радикальной сополимеризации служит получение сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА различной архитектуры: от сшитых полимеров до низкомолекулярных растворимых соолигомеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДМЭГ и ДДМА (“Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. ММА предварительно был переморожен. Сополимеризацию проводили в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и откачивания реакционной смеси. Кинетику сополимеризации мономерных смесей ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА состава 1 : 1 в расчете на двойные связи в массе исследовали методом прецизионной изотермической калориметрии при 60°C. Методы расчета конверсии связей $C=C$ и приведенной скорости сополимеризации $w/[M]$ описаны в работе [18].

Кинетику раздельной сополимеризации модельных систем дейтерированный ММА–ДДМА и дейтерированный ММА–ДМЭГ изучали методом ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полос поглощения валентных колебаний связей $C=C$ при 1638 (ДМЭГ, ДДМА) и 1592 cm^{-1} (дейтерированный ММА) [4].

Структурно-физическое исследование сополимеров проводили методом диффузионно-сорбционного зондирования (в парах воды и бензола при атмосферном давлении и 20°C) и путем измерения механических свойств в режиме одноосного

сжатия при малых скоростях деформирования 1×10^{-4} с $^{-1}$. Диаграммы деформация–напряжение получали с помощью высокоточного динамометра рычажного типа, предназначенного для исследования мини-образцов (~0.1 г). Для сорбционных и физико-механических измерений использовали цилиндрические образцы сополимеров высотой 5 и диаметром 3 мм.

Для сравнения диффузионно-сорбционных и физико-механических свойств использовали сополимеры с близкой конверсией двойных связей. Для этого образцы сополимеров с низкой конверсией связей C=C отжигали в режиме ступенчатого подъема температуры от 70 до 120°C в вакууме. Конверсию двойных связей в сополимерах определяли методом денситометрии [19].

Низкомолекулярные соолигомеры ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА характеризовали методами ГПХ [17] и ИК-спектроскопии. Кинетику фотополимеризации соолигомеров ДМЭГ-ММА изучали с помощью ИК-спектроскопии по уменьшению интенсивности полос поглощения деформационных колебаний атомов H в группе C=CH₂ на частоте 812 см $^{-1}$. Для фотополимеризации использовали лампу ДРТ-400. Конверсию связей C=C и скорости полимеризации $w(t)$ рассчитывали согласно методике [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сополимеризации ДМЭГ-ММА, ДМЭГ-ДДМА и формирование структуры сетчатых сополимеров

На рис. 1 представлены кинетические кривые гомополимеризации ДМЭГ и сополимеризации мономерных смесей ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА в обычных условиях и в присутствии различных добавок Co(II)П в координатах приведенная скорость $w/[M]$ –конверсия С. Видно (штриховая кривая и кривые 1), что кинетика гомополимеризации ДМЭГ и его сополимеризации с MMA и ДДМА в отсутствие Co(II)П подчиняется общим закономерностям трехмерной радикальной полимеризации: реакция протекает через стадии автоускорения (гель-эффект) и последующего автоторможения. Причиной этого является микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной полимеризации, сопровождающейся образованием разветвленных макромолекул и микрогелевых частиц, содержащих “подвешенные” мета-

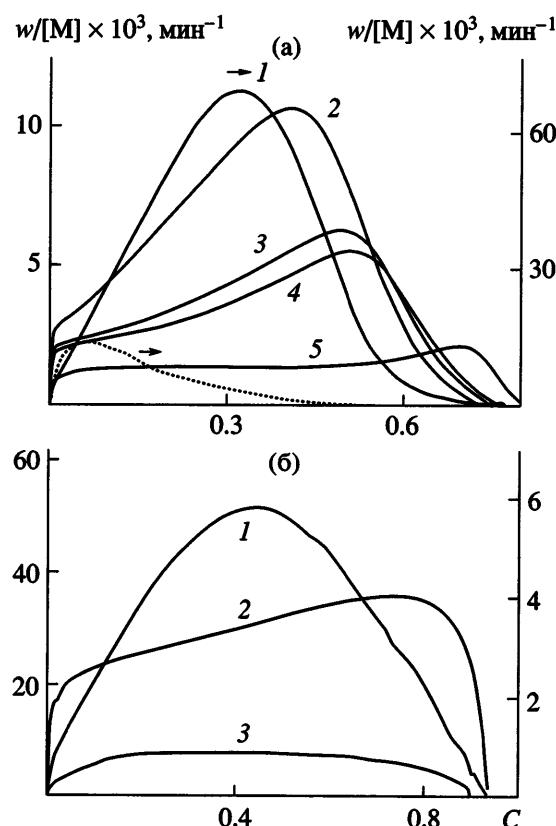


Рис. 1. Кинетика сополимеризации ДМЭГ-ММА в отсутствие (1) и в присутствии 5.4×10^{-5} (2), 3.4×10^{-4} (3), 5×10^{-4} (4), 3.9×10^{-3} моль/л (5) Co(II)П (а) и ДМЭГ-ДДМА в отсутствие (1) и в присутствии 4.8×10^{-4} (2), 3.9×10^{-3} моль/л (3) Co(II)П (б). $T = 60^\circ\text{C}$. [ДАК] = 6.4×10^{-3} моль/л. Штриховой линией на рис. 1а показана кинетика гомополимеризации ДМЭГ.

крильные группы [1–4]. В результате элементарные реакции контролируются диффузией, а эффективные константы скорости роста k_p и обрыва k_o уменьшаются с ростом диффузионных затруднений [1].

Из сравнения кинетических кривых гомополимеризации ДМЭГ (рис. 1а, штриховая кривая) и его сополимеризации с MMA и ДДМА (рис. 1, кривые 1) следует, что добавки сомономеров увеличивают приведенную скорость сополимеризации $w/[M]$ и смещают гель-эффект в область высоких конверсий. Так, в случае гомополимеризации ДМЭГ максимальная скорость $w/[M]$ достигается при $C = 5\%$, в то время как при сополимеризации ДМЭГ с MMA и ДМЭГ с ДДМА величина $w/[M]_{\max}$ соответствует $C = 31.5$ и 43.5% . Поскольку в трехмерной радикальной полимери-

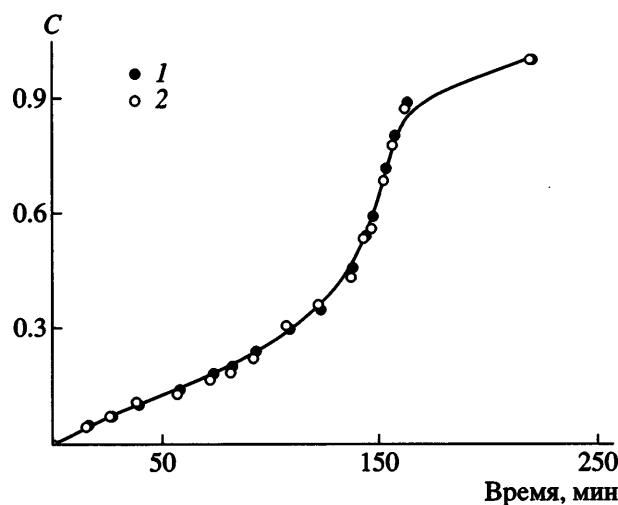


Рис. 2. Кинетика сополимеризации дейтерированного MMA (1) с ДДМА (2) по данным ИК-спектроскопического мониторинга. Состав исходной мономерной смеси 66 : 34 мол. %. $T = 30^\circ\text{C}$. Инициатор — дициклогексилпероксидкарбонат (3 мас. %).

зации появление гель-эффекта связывают с началом формирования сетчатой структуры, можно заключить, что добавки сомономеров тормозят развитие этого процесса и сдвигают его начало в область высоких конверсий. Внедрение звеньев MMA и ДДМА в полимерную цепь, по-видимому, способствует изменению топологии полимерной сетки, так как уменьшается вероятность появления малых циклов, образующихся при взаимодействии полимерного радикала с “подвешенными” связями $\text{C}=\text{C}$ внутри растущей макромолекулы (внутрицепная циклизация).

Из сравнения рис. 1а и 1б (кривые 1) видно, что при сополимеризации реакционной системы ДМЭГ–ДДМА гель-эффект выражен слабее, чем в случае ДМЭГ–ММА. Это может быть обусловлено тем, что в ряду высших метакрилатов имеет место вырождение гель-эффекта вследствие высокой структурированности полимеризующейся среды и низкой константы скорости обрыва у этих мономеров [21, 22]. Причинами низкого значения k_o в системе с ДДМА являются длина алкильного заместителя [21], создающего стерические препятствия реакции бимолекулярного обрыва полимерных цепей, а также процессы структурообразования, включая образование сетки зацеплений [22].

С учетом специфического механизма трехмерной radicalной сополимеризации различия в кинетике реакционных систем ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА могут быть обусловлены ограничением элементарных реакций 1–4 вследствие экранирующего эффекта объемистых алкильных заместителей $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, способных затруднять взаимодействие растущего полимерного радикала с “подвешенными” связями $\text{C}=\text{C}$. Однако при сополимеризации реакционной системы ДМЭГ–ДДМА предельная конверсия связей $\text{C}=\text{C}$ оказывается выше, чем при сополимеризации ДМЭГ–ММА. Так, согласно данным прецизионной изотермической калориметрии и ИК-спектроскопии, конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ в сополимерах ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА составляют 76 и ~90% соответственно. Полученные результаты указывают на то, что в процессе сополимеризации звенья ДДМА, встраиваясь в полимерные цепи, не ограничивают их рост и увеличивают подвижность полимерной сетки (внутренняя пластификация). В результате полное “замораживание” молекулярной подвижности реагентов происходит при более высоких конверсиях, чем при сополимеризации ДМЭГ–ММА, и лишь ~10% связей $\text{C}=\text{C}$ остаются непрореагировавшими.

На рис. 2 представлены результаты исследования кинетики сополимеризации модельной системы дейтерированный MMA–ДДМА методом ИК-спектроскопического мониторинга [4], позволяющего регистрировать расход каждого из сомономеров во всем интервале превращений. Видно, что кинетические кривые расхода обоих сомономеров практически полностью совпадают. Таким образом, в линейной сополимеризации виниловых мономеров алкильные заместители $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ДДМА не создают дополнительных препятствий для роста полимерных цепей.

Одной из причин этого может быть высокая структурированность исходной реакционной среды [23, 24]. С учетом представлений о механизме формирования структуры растворов дифильных соединений в смесях ДДМА–дейтерированный MMA образование ассоциатов, по-видимому, более выгодно, чем образование растворов молекулярной степени дисперсности, так как при этом реализуются оптимальные условия для диполь–дипольных взаимодействий метакрильных групп ДДМА с молекулами дейтерированного MMA и одновременно достигается пространственное раз-

деление термодинамически несовместимых алкильных заместителей $-C_{12}H_{25}$ и молекул сомономера.

В этой связи можно предположить, что реакционная смесь ДМЭГ-ДДМА также представляет собой структурированную среду, в которой полярные молекулы ДМЭГ сольватируются метакрильными группами ДДМА и алкильные заместители не препятствуют росту полимерных цепей, и эффективная реакционная способность "подвешенных" связей $C=C$ диметакрилата сохраняется высокой. На рис. 3 представлены кинетические кривые сополимеризации ДМЭГ и дейтерированного ММА, полученные методом ИК-спектроскопического мониторинга [4]. Видно, что в широком интервале конверсий оба мономера полимеризуются с одинаковой скоростью в режиме автоускорения, и эффективная реакционная способность "подвешенных" связей $C=C$ идентична ММА. Однако на стадии автоторможения скорость сополимеризации и степень превращения дейтерированного ММА оказывается выше по сравнению с ДМЭГ, вероятно, за счет более высокой молекулярной подвижности молекул сомономера. Это свидетельствует о том, что на глубоких стадиях превращения ($C > 55\%$) на эффективную реакционную способность метакрилатных групп ДМЭГ влияют такие факторы, как "замораживание" молекулярной подвижности реагентов и стеклование реакционной среды.

Вклад реакций внутрицепной циклизации и сшивания в процесс формирования структуры сетчатого сополимера зависит от длины первичных полимерных цепей. С целью контроля их длины в систему вводили добавки $Co(II)P$. Из рис. 1 видно, что добавки $Co(II)P$ при сополимеризации ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА приводят к резкому снижению скорости реакции и существенной трансформации формы кинетических кривых. На кинетических кривых сополимеризации ДМЭГ-ММА появляется участок постоянной скорости, протяженность которого возрастает с увеличением содержания $Co(II)P$. При этом масштаб автоускорения также снижается с ростом концентрации агента катализа передачи цепи. В присутствии 3.9×10^{-3} моль/л $Co(II)P$ скорость реакции остается постоянной до $C \sim 60\%$, и только затем наблюдается слабо выраженное автоускорение (рис. 1а, кривая 5). При сополимеризации ДМЭГ-ДДМА в присутствии той же добавки $Co(II)P$

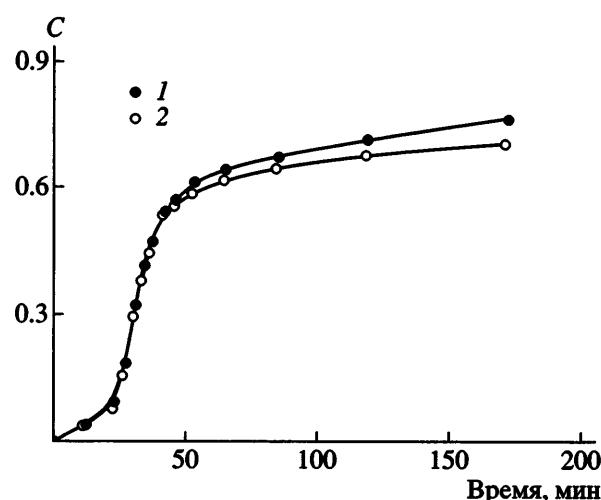
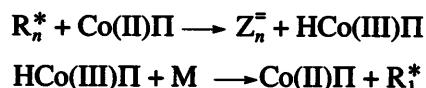


Рис. 3. Кинетика сополимеризации дейтерированного ММА (1) с ДМЭГ (2) по данным ИК-спектроскопического мониторинга. Состав исходной мономерной смеси 50 : 50 мол. %. $T = 30^\circ C$. Инициатор – дициклогексилпероксицикарбонат (5 мас. %).

большая часть связей $C=C$ полимеризуется практически с постоянной скоростью (рис. 1б, кривая 3). Подобные кинетические закономерности наблюдали при полимеризации MMA в присутствии $Co(II)P$, обусловленные реакцией катализа передачи цепи [25]:



Здесь R_n^* и R_1^* – растущий полимерный и мономерный радикалы, M – мономер, $HCo(III)P$ – гидрид, Z_n^+ – олигомер или полимер с концевой двойной связью. Таким образом, при сополимеризации ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА порфирий кобальта ограничивает рост полимерных цепей вследствие реакции катализа передачи цепи.

Известно, что в ряду линейных метакрилатов с увеличением длины алкильного заместителя величина константы каталитической передачи цепи C_s изменяется согласно уравнению [26]

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

где k_p – константа скорости роста, η – вязкость реакционной среды, $\alpha = 0.5-1.0$. Так, при переходе от MMA к децилметакрилату величина C_s при использовании $Co(II)P$ в качестве агента катализа

передачи цепи снижается от 2400 до 110 [10]. Эффективность катализа передачи цепи при сополимеризации ДМЭГ–ДДМА, по-видимому, оказывается ниже по сравнению с реакционной системой ДМЭГ–ММА. Однако из анализа кинетических кривых реакционных систем ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в обычных условиях и в присутствии одинаковой добавки Co(II)П (рис. 1а, кривая 5; рис. 1б, кривая 3) следует, что максимальные скорости сополимеризации снижаются в ~35 и 60 раз соответственно. Такое значительное снижение скорости сополимеризации $w/[M]_{\max}$ реакционной системы ДМЭГ–ДДМА по сравнению с ДМЭГ–ММА, видимо, обусловлено не только реакцией катализа передачи цепи, но и ограничением вклада реакций, ведущих к формированию сетчатой структуры.

Причиной трансформации кинетических кривых при сополимеризации ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА в присутствии Co(II)П, вероятно, является образование макромолекул с короткими цепями. Это приводит к подавлению реакций циклизации и спшивания и ограничению процесса формирования и роста микрогелевых частиц [15, 16]. В случае реакционной системы ДМЭГ–ДДМА экранирующий эффект объемистых алкильных заместителей сомономера, по-видимому, также способствует данному процессу. В условиях образования коротких полимерных цепей алкильные группы $-C_{12}H_{25}$ ДДМА создают дополнительные стерические препятствия для взаимодействия растущего полимерного радикала с “подвешенными” связями C=C, затрудняя реакции циклизации и спшивания растущих полимерных цепей. Совокупность указанных факторов приводит к подавлению гель-эффекта (процесса формирования сетчатой структуры) и снижению эффективности спшивания макромолекул в образующемся сополимере.

Полученные результаты подтверждаются данными работ [5, 6], в которых путем анализа зависимости молекулярно-массового распределения от конверсии, ММ от элюентного объема и вязкости образующегося преполимера в процессах трехмерной радикальной сополимеризации, было доказано, что подавление реакции межмолекулярного спшивания и смещение гель-точки в область высоких конверсий обусловлено стерическим эффектом длинных алкильных заместителей сомономера.

Структурно-физическое исследование сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА

Изменения в кинетике трехмерной радикальной сополимеризации исследуемых реакционных систем в присутствии Co(II)П (рис. 1) свидетельствуют о значительной модификации структуры образующихся сетчатых сополимеров. Прямым подтверждением этого служат результаты сравнительного исследования диффузионно-сорбционных и физико-механических свойств сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в отсутствие и в присутствии Co(II)П.

Известно [27], что кинетические кривые сорбции бензола и воды характеризуют структуру сетчатых сополимеров. При этом величины предельной сорбции и скорости диффузии существенно зависят от термодинамического сродства и размеров молекул сорбата. В случае воды диффузионно-сорбционные свойства сополимера определяются структурными дефектами типа микротрещин, возникающих вследствие внутренних напряжений.

На рис. 4 в координатах диффузионного уравнения Фика представлены кинетические кривые сорбции воды сополимерами ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученными в отсутствие и в присутствии Co(II)П. Видно (рис. 4а, кривая 1), что сорбция воды сополимером ДМЭГ–ММА, синтезированным в отсутствие Co(II)П, протекает в одну стадию, и ее предельная величина составляет ~3%. Между тем сополимер ДМЭГ–ДДМА практически не сорбирует воду (рис. 4б, кривая 1). Это может быть обусловлено как более высокой гидрофобностью сополимера, содержащего звенья ДДМА, так и снижением количества структурных дефектов – микротрещин в результате образования сополимера с меньшим уровнем внутренних напряжений.

Сорбция воды сополимерами ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученными в присутствии Co(II)П, носит ступенчатый характер, что указывает на наличие быстрой и медленной стадии сорбции. Однако влияние Co(II)П на диффузионно-сорбционные свойства исследуемых сополимеров различно. С увеличением содержания Co(II)П в сополимере ДМЭГ–ММА наблюдается снижение сорбционной способности и предельных уровней сорбции до ~1.5%, в то время как в сополимерах ДМЭГ–ДДМА, наоборот, имеет ме-

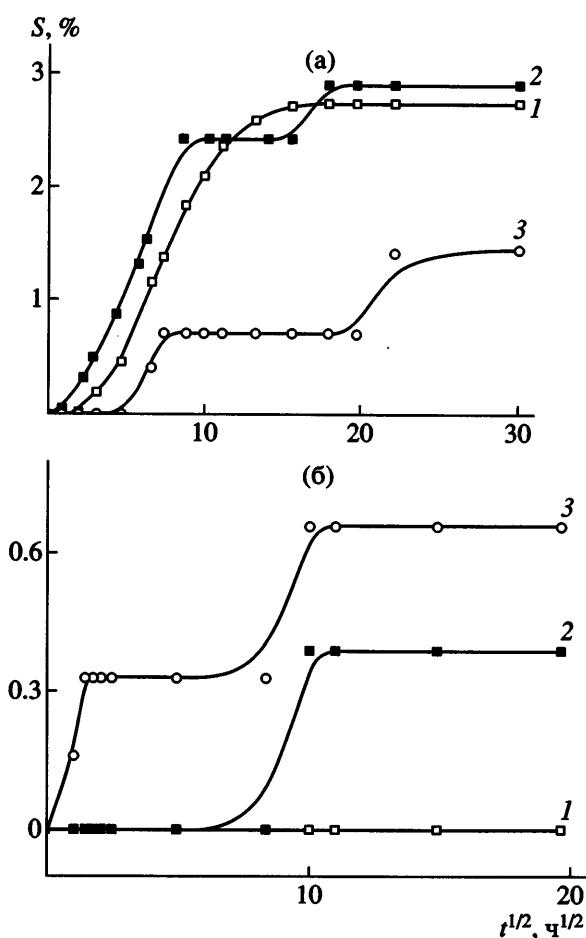


Рис. 4. Кинетика сорбции паров воды сополимерами ДМЭГ-ММА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 3.4×10^{-4} (2), 3.9×10^{-3} моль/л (3) Co(II)П (а), а также сополимерами ДМЭГ-ДДМА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 4.8×10^{-4} (2), 3.9×10^{-3} моль/л (3) Co(II)П (б). $T = 20^\circ\text{C}$. S – сорбция. Конверсия связей С=С в исследованных сополимерах представлена в табл. 1.

сто ее увеличение и рост предельных уровней сорбции до 0.8%. Иными словами, при сополимеризации ДМЭГ-ММА добавки Co(II)П, по-видимому, приводят к образованию сополимеров с меньшим количеством дефектов – микротрешин, являющихся центрами сорбции. Причиной этого может быть выравнивание скоростей химической усадки и реакции сополимеризации [28] в условиях катализа передачи цепи, что приводит к снижению уровня усадочных напряжений в образующихся сополимерах. Добавки Co(II)П при сополимеризации ДМЭГ-ДДМА способствуют росту дефектности образующейся полимерной сетки.

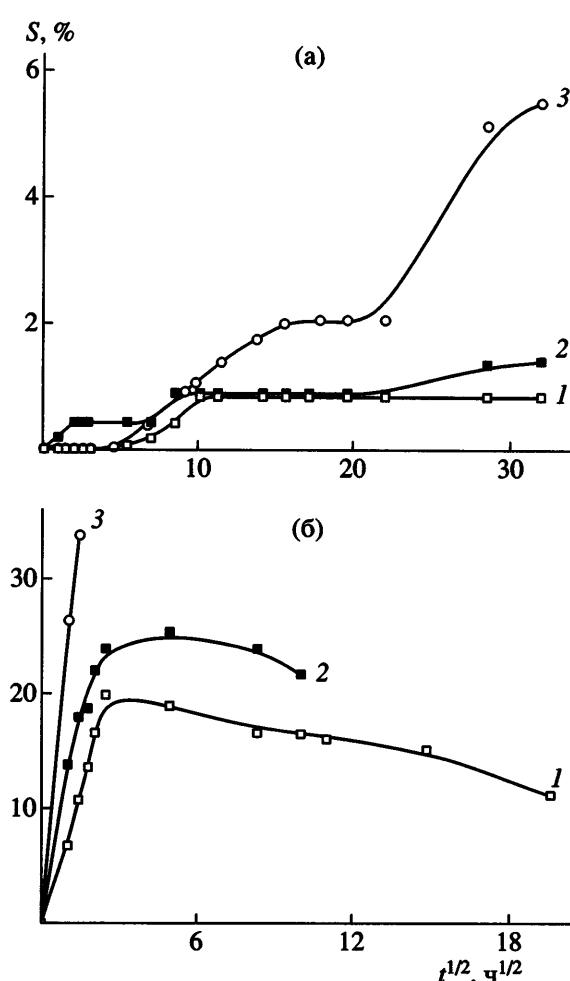


Рис. 5. Кинетика сорбции паров бензола сополимерами ДМЭГ-ММА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 3.4×10^{-4} (2), 3.9×10^{-3} моль/л (3) Co(II)П (а), а также сополимерами ДМЭГ-ДДМА, полученными в отсутствие (1) и в присутствии 4.8×10^{-4} (2), 3.9×10^{-3} моль/л (3) Co(II)П (б). $T = 20^\circ\text{C}$. S – сорбция. Конверсия связей С=С в исследованных сополимерах представлена в табл. 1.

Кинетические кривые сорбции бензола (растворитель), который имеет (в отличие от воды) высокое термодинамическое сродство по отношению к изученным сополимерам, представлены на рис. 5. Видно, что предельные уровни сорбции сополимерами ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА, полученными в отсутствие Co(II)П, существенно различаются. Так, сополимер ДМЭГ-ММА сорбирует менее 1% бензола (рис. 5а, кривая 1), в то время как величина сорбции бензола сополимером ДМЭГ-ДДМА достигает ~20% (рис. 5б, кривая 1). Это обусловлено, по-видимому, различной густотой химической сетки в исследованных со-

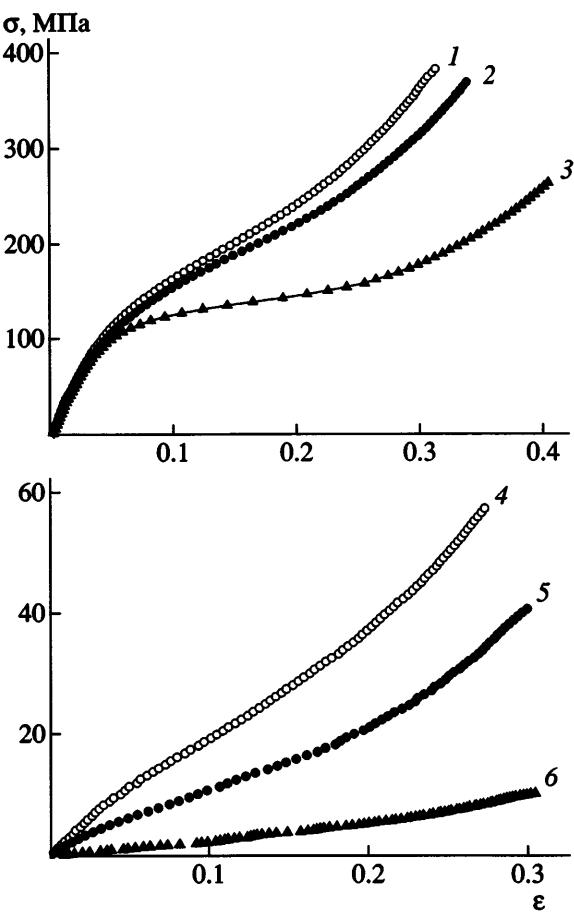


Рис. 6. Диаграммы напряжение–деформация сополимеров ДМЭГ–ММА (1–3) и ДМЭГ–ДДМА (4–6). Скорость деформирования $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. $T = 20^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

полимерах. Снижение густоты химической сетки в стеклообразных полимерах, согласно работе [29], приводит к росту их набухаемости. Различия в сорбционной способности сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА коррелируют с номинальными значениями густоты химической сетки v_x , за меру которой принимается значение обратной ММ исходной реакционной системы [27]. Согласно расчетам, $v_x = 9.9$ и 5.2 моль/л в случае ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА соответственно.

Из рис. 5 видно, что сорбционная способность сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в присутствии катализатора передачи цепи, возрастает по сравнению с сополимерами, синтезированными в обычных условиях. Очевидно, в условиях катализа передачи цепи возникает большое количество дефектов типа “свободных

концов” (связи C=C, образовавшиеся вследствие катализа передачи цепи), в результате чего уменьшается эффективная густота сетки и увеличивается набухаемость [29]. Количественные характеристики сорбции бензола сополимерами ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученными в присутствии одинаковой добавки Co(II)П, существенно различаются (рис. 5, кривые 3). Сополимер ДМЭГ–ДДМА сорбирует значительно больше бензола, чем сополимер ДМЭГ–ММА. Причиной этого, по-видимому, является различие в плотности химической сетки в исследованных сополимерах. Укорачивание полимерных цепей вследствие реакции катализа передачи цепи и введение в полимерную цепь звеньев сомономера с объемистыми алкильными заместителями, препятствующих реакции межмолекулярного сшивания, очевидно, способствует росту сорбционной способности сополимеров ДМЭГ–ДДМА. Примечательно, что сополимеры ДМЭГ–ДДМА, полученные в присутствии Co(II)П, разрушаются (рис. 5б, кривые 2, 3). Это обусловлено тем, что при набухании внутри образца развивается очень высокое давление – давление набухания, которое приводит к резкому снижению прочности исследуемых сополимеров.

О существенном влиянии Co(II)П на процесс формирования сетчатой структуры исследованных сополимеров свидетельствуют результаты физико-механических измерений. На рис. 6 представлены диаграммы сжатия сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в отсутствие и в присутствии Co(II)П. Деформация исследованных образцов складывается из двух составляющих – упругой и вынужденно-эластической. При определенном напряжении сополимер переходит из стеклообразного состояния с модулем упругости E_1 в вынужденно-эластическое состояние, характеризующееся модулем E_2 . Значения модулей упругости E_1 и вынужденной эластичности E_2 вычислены из наклонов первого и второго линейных участков кривых $\sigma = f(\varepsilon)$ соответственно (табл. 1).

Представляет значительный интерес сравнить влияние отжига–дополимеризации на конверсию связей C=C в сетчатых сополимерах ДМЭГ–ММА, полученных в отсутствие и в присутствии Co(II)П, а также их физико-механические характеристики. Из табл. 1 видно, что независимо от условий синтеза процедура отжиг–дополимериза-

Таблица 1. Физико-механические характеристики сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в отсутствие и в присутствии Co(II)P

Образец, №	Сополимер	Конверсия* связей $\text{C}=\text{C}$, %	[Co(II)P], моль/л	$E_1 \times 10^{-2}$	$E_2 \times 10^{-2}$
				МПа	
1	ДМЭГ–ММА	82.3 (84.9)	—	19.8 (22.4)	3.9 (3.4)
2	То же	82.1 (85.0)	3.4×10^{-4}	21.9 (21.4)	3.8 (5.6)
3	»	82.3 (84.5)	3.9×10^{-3}	19.4 (21.0)	0.9 (1.6)
4	ДМЭГ–ДДМА	87.2	—	2.5	1.6
5	То же	84.8	4.8×10^{-4}	1.8	0.9
6	»	80.0	3.9×10^{-3}	—	0.24

Примечание. В скобках – для образца после отжига.

* По данным денситометрии.

ция приводит к незначительному увеличению конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ в исследованных сополимерах: ее прирост составляет не более 2–3%. Это свидетельствует о низкой молекулярной подвижности полиметакрилатных цепей в сополимере ДМЭГ–ММА и высокой жесткости полимерной сетки по сравнению, например, с сополимером ДМЭГ–стирол того же состава. Согласно данным работ [13, 15], в сополимерах ДМЭГ–стирол после процесса отжиг–дополимеризация остаточная ненасыщенность снижается на ~10% и, как следствие, модули E_1 и E_2 возрастают. Таким образом, статистически распределенные в полимерной цепи звенья MMA, по-видимому, слабо влияют на подвижность узлов полимерной сетки, образуемых звеньями ДМЭГ. Данное предположение подтверждают ИК-спектры группы $-\text{COOR}$, входящей в состав узла сетки сополимера ДМЭГ–ММА, записанные в конформационно-чувствительной области 1100–1300 cm^{-1} . Согласно спектральным данным, число конформаций сложноэфирной группы в сополимерах ДМЭГ–ММА меньше, чем в сополимере ДМЭГ–стирол того же состава.

Из табл. 1 видно, что эффективные значения модулей E_1 и E_2 в процессе отжиг–дополимеризация изменяются наиболее значительно в сополимере ДМЭГ–ММА, полученном в обычных условиях (образец 1). С повышением температуры, очевидно, возрастает подвижность полимерных цепей и увеличивается уровень межмолекулярных взаимодействий, что приводит к росту E_1 . Вместе с тем, в процессе отжиг–дополимеризация не происходит существенного прироста конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ и изменения модуля упругости E_1 .

в полимерных сетках, полученных в условиях катализа передачи цепи и состоящих из коротких полиметакрилатных цепей, сшитых олигомерными блоками. Обращает на себя внимание увеличение модуля вынужденной эластичности E_2 в этих сополимерах. Заметим, что величина E_2 отражает вклад химической сетки в значительно большей степени, чем E_1 . Увеличение модуля вынужденной эластичности E_2 в ~1.5–2 раза означает, что эффективная концентрация узлов химической сетки в образцах 2 и 3 (табл. 1) в процессе отжиг–дополимеризация возрастает.

Поскольку физико-механические свойства определяются предельными конверсиями связей $\text{C}=\text{C}$, далее будем сравнивать свойства сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА после процедуры отжиг–дополимеризация. Из табл. 1 видно, что свойства сополимеров ДМЭГ–ММА и ДМЭГ–ДДМА, полученных в обычных условиях, существенно отличаются. Значение модуля упругости E_1 в сополимере ДМЭГ–ММА (табл. 1, образец 1) в 9 раз выше, чем в сополимере ДМЭГ–ДДМА (табл. 1, образец 4). Звенья MMA, встраиваясь в полимерную цепь, не влияют на концентрацию межцепных сшивок. В то же время звенья сомономера ДДМА, статистически распределенные в полимерной цепи сополимера, с одной стороны, препятствуют образованию химических сшивок и снижают эффективную густоту химической сетки, а с другой, способствуют образованию узлов физической сетки за счет кооперативных диполь–дипольных и дисперсионных взаимодействий алкильных групп $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. В результате сополимер ДМЭГ–ММА демонстрирует высокий

уровень физико-механических свойств по сравнению с сополимером ДМЭГ-ДДМА.

Добавка Со(II)П приводит к изменению свойств как сополимеров ДМЭГ-ММА, так и ДМЭГ-ДДМА, по-видимому, вследствие образования большого числа "свободных концов" и формирования полимерной сетки, состоящей из коротких полиметакрилатных цепей, сплитых олигомерными блоками. Для сополимеров ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА, полученных в присутствии Со(II)П, имеется общая закономерность: эффективные значения модуля упругости E_1 снижаются. Данный эффект наиболее выражен в сополимерах ДМЭГ-ДДМА. По-видимому, фрагментация полимерных цепей и наличие в них звеньев ДДМА с объемистыми алкильными заместителями существенно ухудшает макромолекулярную упаковку в исследованных сополимерах. С повышением содержания Со(II)П и, следовательно, дальнейшего снижения длины первичных полимерных цепей физико-механические свойства сополимеров изменяются коренным образом. Существенные изменения в структуре сетчатого сополимера ДМЭГ-ДДМА, полученного в присутствии 3.9×10^{-3} моль/л Со(II)П (табл. 1, образец 6), приводят к изменению его физического состояния от стеклообразного до высокоэластического.

Низкомолекулярные олигомеры ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА

Исследования процессов сополимеризации ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА в массе показали, что процесс формирования сетчатой структуры невозможно подавить полностью, даже используя предельные концентрации Со(II)П (ограниченная растворимость). Так, сополимер ДМЭГ-ДДМА, полученный в присутствии $\sim 1 \times 10^{-2}$ моль/л Со(II)П, является нерастворимым, что свидетельствует о его сетчатой структуре. Однако при сополимеризации ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА состава 1 : 1 (в расчете на связь C=C) в присутствии Со(II)П в растворе полярного растворителя ДМФА, который, очевидно, препятствует агрегации полимерных цепей и тем самым образованию микрогелевых частиц вследствие внутримолекулярного сшивания, были получены низкомолекулярные растворимые соолигомеры, представляющие собой сложную смесь макромолекул различного

строения – линейных, разветвленных и сверхразветвленных.

Разветвленная макромолекулярная структура возникает в результате участия в реакции сополимеризации "подвешенных" связей C=C ДМЭГ. Первоначально при полимеризации одной связи C=C мультифункционального мономера образуется полимерная цепочка, содержащая одну "подвешенную" (непрореагировавшую) винильную группу на каждом звене ДМЭГ. Затем эта непрореагировавшая связь C=C взаимодействует с мономером или другой растущей полимерной цепью. Образующиеся разветвленные сополимеры, согласно литературным данным [30–34], имеют компактную глобулярную структуру в растворе и характеризуются уникальными свойствами, такими как высокая растворимость в различных органических средах, низкая характеристическая вязкость по сравнению с линейными полимерами той же ММ. Таким образом, трехмерная радикальная сополимеризация диметакрилатов, контролируемая Со(II)П, является эффективным способом синтеза растворимых разветвленных полиметакрилатов и макромолекулярного дизайна их структуры. Благодаря своим необычным свойствам они являются альтернативой дендримерам и звездообразным полимерам, получаемым значительно более сложными способами [35].

После остановки реакции вследствие расхода инициатора, соолигомеры ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА были выделены и охарактеризованы методами ГПХ [17] и ИК-спектроскопии. Согласно данным гравиметрии, выход олигомеров составляет $\sim 35\text{--}40\%$, что обусловлено снижением эффективности катализа передачи цепи вследствие диффузионных ограничений в высокоструктурированных реакционных средах. В пользу этого свидетельствуют результаты измерения величины C_s при полимеризации MMA в работе [36]. Согласно полученным данным, эффективные значения C_s , измеренные на малых глубинах превращения и усредненные по всему интервалу конверсий, различаются в $\sim 3\text{--}4$ раза, что, по-видимому, вызвано увеличением вязкости реакционной среды с ростом конверсии мономеров.

На рис. 7 представлена типичная хроматограмма соолигомера ДМЭГ-ММА. Видно, что ММР

соолигомера является бимодальным, и на хроматограмме присутствуют фракции с различными значениями M_n . Такой результат подтверждается данными работы [37], в которой наблюдали бимодальность кривых ММР преполимеров ДМЭГ-ММА, выделенных до гель-точки в процессе фотополимеризации. Авторы отмечали, что с повышением содержания ДМЭГ в реакционной смеси и конверсии мономеров кривые ММР значительно уширяются.

Из табл. 2 (образцы 1 и 2) видно, что различные добавки растворителя (ДМФА) практически не влияют на молекулярно-массовые характеристики соолигомеров ДМЭГ-ММА. Увеличение концентрации Со(II)П приводит к снижению молекулярно-массовых характеристик соолигомеров ДМЭГ-ДДМА (табл. 2, образцы 3 и 4). Обращает на себя внимание снижение полидисперсности M_w/M_n в соолигомерах ДМЭГ-ДДМА, что указывает на образование соолигомеров с узким ММР.

Согласно данным ИК-спектроскопии, соолигомеры ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА характеризуются высоким содержанием "подвешенных" связей С=С. Об этом свидетельствует наличие в ИК-спектрах соолигомеров после удаления остаточных мономеров интенсивной полосы поглощения с частотой 1638 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связей С=С. Содержание "подвешенных" связей С=С в соолигомерах ДМЭГ-ММА было определено путем измерения отношения оптических плотностей полос поглощения связей С=С при 1638 cm^{-1} и С=О при 1725 cm^{-1} в исходной мономерной смеси и в олигомерах. Согласно расчетам, в олигомерах ДМЭГ-ММА содержание связей С=С составляет 22–25% или 2.3–2.7 моль/л. Теоретическое содержание связей С=С в ДМЭГ равно 10.6 моль/л (в расчете на связь С=С).

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики соолигомеров ДМЭГ-ММА и ДМЭГ-ДДМА в зависимости от условий реакции

Образец, №	Соолигомеры	[Со(II)П], моль/л	[ДМФА], мас. %	M_n	M_w	M_w/M_n
1	ДМЭГ-ММА	2×10^{-2}	20	1060	5260	5
2	То же	2×10^{-2}	40	940	4490	4.8
3	ДМЭГ-ДДМА	1×10^{-2}	20	1450	2900	2
4	То же	3×10^{-2}	20	980	1270	1.3

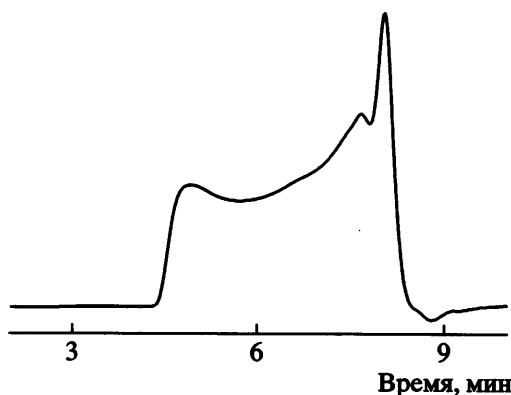


Рис. 7. Хроматограмма соолигомера ДМЭГ-ММА. Узкий пик соответствует остаточному ДМЭГ. Условия синтеза соолигомера: $[\text{Со(II)П}] = 2 \times 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ДМФА}] = 40$ мас. %, $[\text{ДАК}] = 6.4 \times 10^{-3}$ моль/л, $T = 60^\circ\text{C}$.

Из анализа ИК-спектров в области 900–700 cm^{-1} , чувствительной к стереорегулярности присоединения метакрильных звеньев и конформации углеродного скелета [38], следует, что соолигомеры ДМЭГ-ММА содержат звенья с изотактическим присоединением. На это указывает наличие плеча (764 cm^{-1}) на полосе поглощения при 752 cm^{-1} . В отличие от сетчатого сополимера в ИК-спектрах соолигомера наблюдается полоса дублета с частотами 843 и 856 cm^{-1} , которая соответствует δ -последовательностям с tg - и tt -конформациями углеродных цепей. Характерной особенностью ИК-спектра соолигомера ДМЭГ-ДДМА является наличие интенсивной полосы поглощения с частотой 722 cm^{-1} , относящейся к маятниковым колебаниям групп $-\text{CH}_2-$ в алкильном заместителе $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$.

Высокая реакционная способность "подвешенных" связей С=С соолигомеров ДМЭГ-ММА с различной ММ подтверждена в ходе исследования кинетики фотополимеризации методом ИК-спектроскопического мониторинга. Соолигомеры ДМЭГ-ММА, содержащие по данным ГПХ не

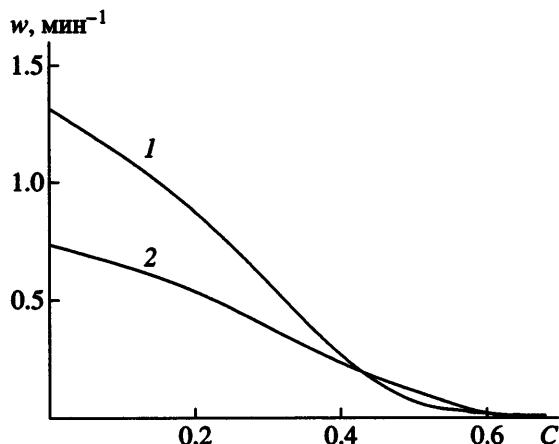


Рис. 8. Кинетика фотополимеризации соолигомеров ДМЭГ-ММА, полученных в режиме катализа передачи цепи. Инициатор – 2,2-диметокси-2-фенилацетоферон (2.6 мас. %). $T = 20^\circ\text{C}$. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2. Молекулярно-массовые характеристики соолигомеров приведены в табл. 2.

более 20 мас. % ДМЭГ, подвергались УФ-облучению. На рис. 8 представлены кинетические кривые полимеризации соолигомеров ДМЭГ-ММА. Предельные значения конверсии связей $\text{C}=\text{C}$ достигают высоких значений, свыше 75%. Такие значения предельных конверсий характерны для диметакрилатов, имеющих длинный олигомерный блок и обладающих за счет этого высокой конформационной подвижностью, либо достигаются в реакциях сополимеризации диметакрилатов с виниловыми сомономерами. Однако кинетические закономерности фотополимеризации соолигомеров ДМЭГ-ММА существенно отличаются от характерных для реакционных систем, содержащих мультифункциональные мономеры [1–4]. Это проявляется в первую очередь в отсутствие автоускорения. Из рис. 8 видно, что полимеризация протекает в режиме автоторможения, вероятно, вследствие высокой подвижности олигомерных цепей и снижения диффузионного контроля реакции обрыва. Таким образом, изменение физических свойств реакционной системы при переходе от линейных молекул диметакрилата к объемистым макромолекулярным структурам с различной ММ, по-видимому, способствует устраниению причин, приводящих к развитию локального гель-эффекта [1]. Аналогичное кинетическое поведение наблюдалось при фотополимеризации олигомеров диметакрилата диэтиленгликоля, полученных в режиме катализа переда-

чи цепи [17]. Это позволяет сделать вывод об общих кинетических закономерностях полимеризации таких макромолекулярных структур. Благодаря высокой реакционной способности “подвешенных” связей $\text{C}=\text{C}$ эти соолигомеры могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения полимерных сеток с разнообразной макромолекулярной архитектурой – привитых и блок-сополимеров, свойства которых можно варьировать в широких пределах в зависимости от физико-химических характеристик (ММ, вязкость, содержание связей $\text{C}=\text{C}$) исходных реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что сочетание кинетических и структурно-физических подходов является одним из наиболее эффективных способов управления процессом трехмерной радикальной сополимеризации и мощным инструментом макромолекулярного дизайна структуры сетчатых сополимеров. С одной стороны, снижая длину полимерных цепей, например с помощью реакции катализа передачи цепи, а с другой, вводя в полимерную цепь звенья сомономеров с объемистыми заместителями, чтобы создавать стерические препятствия для взаимодействия растущего полимерного радикала с соседними связями $\text{C}=\text{C}$, можно существенно ограничить вклад реакций циклизации и спивания в процесс формирования сетчатой структуры и изменить топологию и морфологию полимерной сетки. Вследствие этого могут быть получены сетчатые полимеры различной степени спивки и микрогетерогенности, а также низкомолекулярные продукты полимеризации с различными молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием реакционноспособных винильных групп, зарекомендовавшие себя как прекурсоры для синтеза полимерных сеток со структурой привитых и блок-сополимеров.

Авторы выражают благодарность Г.В. Королеву за помощь при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

2. Dusek K. // Collect. Chech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
3. Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 123. P. 41.
4. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Успехи химии. 2004. № 3. С. 247.
5. Matsumoto A., Nishi E., Oiwa M., Ikeda J. // Eur. Polym. J. 1991. V. 27. № 12. P. 1417.
6. Matsumoto A., Asai S., Shimizu S., Aota H. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 5. P. 863.
7. Matsumoto A., Ueda A., Aota H., Ikeda J. // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 9. P. 1777.
8. Matsumoto A., Ueda A., Aota H., Ikeda J. // J. Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. P. 701.
9. Lovell L.C., Bowman C.N. // Polymer. 2003. V. 44. № 1. P. 39.
10. Gridnev A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
11. Guan Z. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 20. P. 5616.
12. Голиков И.В., Семянников В.А., Могилевич М.М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 304.
13. Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Roshchupkin V.P. // Mendeleev Commun. 2002. V. 12. № 1. P. 21.
14. Kurmaz S.V., Perepelitsina E.O., Bubnova M.L., Estrina G.A. // Mendeleev Commun. 2004. V. 14. № 3. P. 125.
15. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 373.
16. Курмаз С.В., Рощупкин В.П., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 5.
17. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстрина Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 414.
18. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфир-акрилаты. М.: Наука, 1967.
19. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Бакова Г.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 7. С. 1086.
20. Курмаз С.В., Тарасов В.П., Березин М.П., Рощупкин В.П. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1637.
21. Платэ Н.А., Пономаренко А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 12. С. 2635.
22. Череп Е.И., Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 3. С. 165.
23. Курмаз С.В. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИПХФ РАН, 1999.
24. Рощупкин В.П., Курмаз С.В. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: УНИПРЕСС, 2000. Вып. 7. С. 231.
25. Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
26. Heuts J.P.A., Forster D.J., Davis T.P. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 12. P. 3907.
27. Берлин А.А., Королев Г.В., Кефели Т.Я., Севергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
28. Kloosterboer J.G. // Adv. Polym. Sci. 1988. V. 84. P. 1.
29. Kwei T. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 2977.
30. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
31. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.
32. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. P. 2701.
33. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.
34. Kim Y.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. P. 1685.
35. Aulenta F., Hayes W., Rannard S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
36. Курмаз С.В., Березин М.П., Батурина А.А., Королев Г.В. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004. Вып. XI. С. 52.
37. Naghash H.J., Okay O., Yager Y. // Polym. Bull. 1996. V. 37. P. 207.
38. Озерковский Б.В., Рощупкин В.П. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 157.

**Control of Crosslinking Free-Radical Copolymerization
of Ethylene Glycol Dimethacrylate with Alkyl Methacrylates
of Various Structures and of Macromolecular Design of Copolymers**

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

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

Abstract—The possibility of controlling the crosslinking free-radical copolymerization of ethylene glycol dimethacrylate with alkyl methacrylates of various structures and of the macromolecular design of the resulting copolymers with the use of small additives of cobalt porphyrin, which terminates polymer chain growth via catalytic chain transfer, has been studied. It has been shown that steric hindrances to the interaction of a propagating radical R^* with pendant C=C bonds that are created by bulky substituents of dodecyl methacrylate provide an additional factor that impedes intrachain cyclization and crosslinking reactions giving rise to network structures.