

УДК 541(64+515):542.952

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕТАКРИЛАТОВ<sup>1</sup>

© 2007 г. С. В. Курмаз, В. П. Грачев, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина, Г. А. Эстрина

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

Поступила в редакцию 13.07.2006 г.

Принята в печать 02.03.2007 г.

Найдены оптимальные соотношения метакрилат–развевающий агент–регулятор роста цепей, позволяющие синтезировать разветвленные полиметакрилаты методом трехмерной радикальной сополимеризации в режиме обычной или катализитической передачи цепи. Установлены зависимости между ММ характеристиками сополимеров, содержанием в них непрореагировавших связей C=C и составом исходной мономерной смеси, строением развивающего агента и регулятора роста полимерных цепей. Исследованы реологические свойства разветвленных сополимеров MMA. Показано, что для них характерна более слабая зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера в растворе по сравнению с линейным ПММА. Установлено, что диффузионно-сорбционные свойства разветвленных полиметакрилатов определяются содержанием в них развивающего агента.

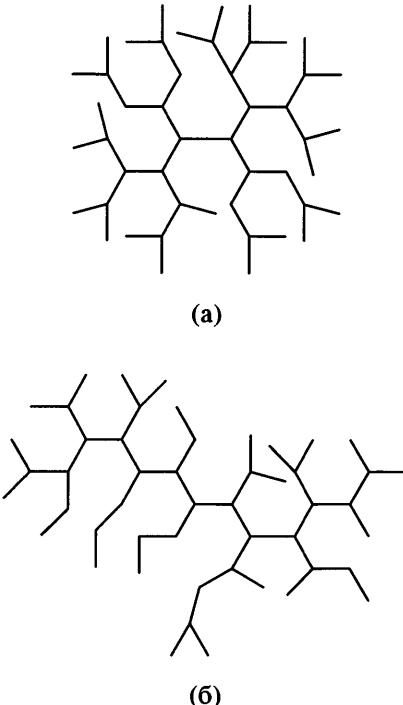
### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается устойчивый интерес исследователей к классу так называемых разветвленных и гиперразветвленных полимеров [1–7]. Подобно дендримерам они обладают уникальными свойствами: высокой растворимостью в различных органических средах, низкими значениями характеристической вязкости  $[\eta]$  по сравнению с линейными полимерами близкой ММ, слабой чувствительностью приведенной вязкости к изменению концентрации полимера в растворе, термодинамической совместимостью с полимерами другой химической природы, высокой сорбционной способностью в совокупности со способностью транспортировать низкомолекулярные вещества [1–7]. Причиной необычных свойств разветвленных и гиперразветвленных полимеров является особая топологическая структура, характеризующаяся высокой концентрацией концевых цепей и узлов ветвления в периферическом слое (“shell”) и в сердцевине (“core”) макромолекулы.

Ниже схематически представлена архитектура дендримеров (а) и разветвленных полимеров (б).

<sup>1</sup> Авторы посвящают эту работу светлой памяти Геннадия Владимировича Королева.

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

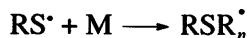


Дендримеры представляют собой монодисперсные макромолекулярные структуры с регулярной архитектурой и степенью разветвления ~100% [4, 5]. Их получают многостадийным способом, используя реакции поликонденсации мономеров типа  $AB_x$  (A и B – взаимодействующие друг с другом функциональные группы, при этом одноименные группы не реагируют между собой,

$a x \geq 2$ ) [4], что приводит к значительным временными затратам и увеличению их стоимости.

Разветвленные и гиперразветвленные полимеры, синтезируемые одностадийно путем полимеризации соответствующих мономеров, представляют собой полидисперсные макромолекулярные структуры с нерегулярной архитектурой, степень разветвления в которых не превышает 50% [3, 5]. Молекулярная структура таких полимеров представлена линейными, разветвленными и концевыми звенями. Они могут быть получены по механизму как ступенчатого полиприсоединения (поликонденсация) мономеров типа  $AB_x$  [1, 5, 6], так и инициированного цепного полиприсоединения (трехмерная радикальная полимеризация) [3, 5, 7]. Последнее обстоятельство делает возможным использовать обычные моно- и мультифункциональные мономеры, содержащие связи  $C=C$ , для синтеза разветвленных и гиперразветвленных полимеров широкого ассортимента. В этом случае разветвленная архитектура растущей макромолекулы возникает в результате участия в реакции сополимеризации "подвешенных" связей  $C=C$  мультифункционального сомономера – разветвляющего агента.

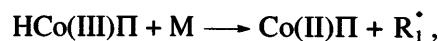
В работах [8–12] было предложено синтезировать разветвленные полимеры путем радикальной сополимеризации MMA с мультифункциональными мономерами, содержащими две и более связи  $C=C$ , в присутствии обычных агентов передачи цепи, например додекантиола, чтобы подавить процессы сшивания и избежать образование нерастворимого макрогеля. Тиолы ограничивают рост макромолекул вследствие реакции передачи цепи:



Поскольку константа передачи цепи тиолов на метакрильный радикал имеет сравнительно низкое значение ( $C_s = 0.6$ ) [9], для подавления реакций внутри- и межмолекулярного сшивания требуются высокие концентрации последнего, соизмеримые с концентрацией разветвляющего агента. Методами элементного анализа и ЯМР  $^1H$  было показано [10], что существует хорошая корреляция между расчетным содержанием агента передачи цепи (в предположении о 100%-ном его

расходе) в полимере и экспериментальными значениями.

В работе [13] была показана высокая эффективность трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в присутствии катализатора передачи цепи – порфирина кобальта (II) (Co(II)П) для получения разветвленных полимеров. Обрыв полимерных цепей происходит вследствие реакции катализа передачи цепи в соответствии с известной схемой [14]:



где  $R_n^{\cdot}$ ,  $R_1^{\cdot}$  – растущий полимерный и мономерный радикалы,  $M$  – мономер,  $HCo(III)P$  – гидрид,  $Z_n^{\pm}$  – олигомер или полимер с концевой двойной связью. Различие в механизме обрыва полимерных цепей и значениях константы обычной и катализической передачи цепи ( $C_s = 2.4 \times 10^3$  для Co(II)П или  $C_s = 30 \times 10^3$  для бис-[(дифторборил)диметилглиоксамато]кобальта(II) – одного из самых эффективных катализаторов передачи цепи [14]) позволяет существенно снизить концентрацию катализатора передачи цепи, необходимую для подавления реакций сшивания.

Цель настоящей работы – получение разветвленных полиметакрилатов широкого ассортимента с помощью одностадийного высокоэффективного метода, основанного на процессах трехмерной радикальной сополимеризации MMA и (или) его производных, содержащих различные типы функциональных групп (гидроксильные, объемистые алкильные заместители в боковой цепи, карбоксильные и другие), с диметакрилатами этилен- и триэтиленгликоля (ДМЭГ, ДМТЭГ) в присутствии агентов обычной (1-декантиол (ДТ)) или катализической (Co(II)П) передачи цепи, их характеризация с помощью различных физико-химических методов (эксклюзационная хроматография, ИК-спектроскопия), а также исследование диффузионно-сорбционных и реологических свойств сополимеров на основе MMA, данные о которых в литературе практически отсутствуют.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ММА, бутилметакрилат (БМА), лаурилметакрилат (ЛМА), глицидилметакрилат (ГМА), метакриловая кислота (МАК), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), ДМЭГ, ДМТЭГ и растворитель толуол использовали без очистки. Сополимеризацию проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, в токе аргона в течение 5.5 ч при 80°C в термостате. Содержание реакционной смеси в толуоле составляло ~20 мас. %. Инициатором служил ДАК ( $2 \times 10^{-2}$  моль/л).

Регуляторами роста полимерных цепей служили ДТ или Со(II)П, концентрацию которых варьировали в широких пределах. Содержание ДМЭГ равно 1, 2, 5, 12, 15 и 21 мол. % по отношению к ММА. Соотношение ДМЭГ : ДТ в реакционных системах сохранялось  $\geq 1$ . В реакционной системе ММА–ДМТЭГ–ДТ содержание ДМТЭГ составляло 5, 12 и 21 мол. %, и соотношение ДМТЭГ : ДТ сохранялось эквимольным. Для получения разветвленных сополимеров с различными типами функциональных групп использовали производные ММА – БМА, ЛМА, ГМА, ГЭМА и МАК. Содержание ДМЭГ и ДТ составляло 12 мол. % по отношению к метакрилатам. После окончания реакции сополимеры выделяли путем высаждения в 10-кратный избыток гексана или петролейного эфира, фильтровали и сушили на воздухе до постоянной массы.

Методом прецизионной изотермической калориметрии на приборе ДАК-1-1 исследовали кинетику сополимеризации реакционных смесей ММА–ДМЭГ в толуоле в отсутствие и в присутствии ДТ в стеклянных ампулах, запаянных под вакуумом после многократного замораживания и размораживания реакционной смеси. Расчет конверсии связей C=C и приведенной скорости (ко)полимеризации  $w/[M]$  описан в работе [15].

Для идентификации разветвленной структуры сополимеров используют, как правило, ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  [16], что позволяет точно определить их состав и степень разветвления в зависимости от условий синтеза (содержание и строение разветвляющего агента, регулятора роста полимерных цепей). Вместе с тем в качестве упрощенного теста для подтверждения разветвленной структуры сополимеров можно успешно применять вискозиметрию. Результаты измерения реологических

свойств синтезированных сополимеров и сравнение их со свойствами линейных аналогов, имеющих близкую ММ, позволяют сделать косвенный вывод об их архитектуре. Следует отметить, что экспериментальные данные по реологическим свойствам разветвленных и гиперразветвленных полимеров, полученных радикальной полимеризацией, весьма ограничены. Причиной этого является их структурная неоднородность вследствие статистической природы радикальных процессов, что делает сложным получение надежных экспериментальных данных.

С помощью вискозиметра Уббелоде (время истечения  $t_0 \approx 90$  с) изучали реологические свойства разветвленных сополимеров ММА и линейного ПММА ( $M_n = 8.6 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.7$ ) в толуоле. Экстраполируя зависимости приведенной вязкости от концентрации полимеров в толуоле при 20°C к нулевому значению, измеряли характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Методом ИК-спектроскопии исследовали строение полученных разветвленных сополимеров ММА и определяли содержание в них непреагировавших связей C=C. С этой целью из растворов сополимеров в хлороформе отливали пленки на стеклах КВг или NaCl, затем сушили до полного испарения растворителя. Для расчета содержания связей C=C в исследованных сополимерах внутренним стандартом служил обертон полосы поглощения валентных колебаний связи C=O с частотой 3425  $\text{cm}^{-1}$ . В качестве аналитической использовали полосу деформационных колебаний атома H в группе C=CH<sub>2</sub> с частотой 812  $\text{cm}^{-1}$ . Расчет содержания связей C=C (моль/кг) в разветвленных сополимерах ММА ( $[\text{C}=\text{C}]_{\text{пол}}$ ) выполняли по формуле

$$[\text{C}=\text{C}]_{\text{пол}} = (D_{812}/D_{3425})_{\text{пол}} / (D_{812}/D_{3425})_{\text{мон}} [\text{C}=\text{C}]_{\text{мон}},$$

где  $D_{812}$  – оптическая плотность полосы деформационных колебаний атома H в винильной группе в мономере (ММА) и в сополимере;  $D_{3425}$  – оптическая плотность обертона полосы поглощения связи C=O в мономере и в сополимере;  $[\text{C}=\text{C}]_{\text{мон}} = 10$  – содержание связей C=C в ММА (моль/кг).

Методом эксклюзационной хроматографии с помощью жидкостного хроматографа фирмы “Waters”, снабженного дифференциальным рефрактометром, находили ММ сополимеров и их ММР;

применили наборы из двух колонок – Silasorb SGH 600 и Nucleosil 300 или Silasorb SGH 600 и Lihsopher 500, обеспечивающих линейную калибровку для ПС-стандартов с  $M \sim 200 - (5 \times 10^5)$ . Элюентом служил ТГФ, скорость элюирования 0.3 мл/мин, температура колонок 35°C. Для расчета ММ использовали калибровочные зависимости для ПС-стандартов. Регистрацию и обработку хроматограмм проводили с помощью программного обеспечения “Millennium-32”.

Следует заметить, что традиционный метод эксклюзионной хроматографии, основанный на применении интерферометра-рефрактометра и калибровок линейных полимеров, позволяет на полукачественном уровне судить о ММР разветвленных полимеров. Вследствие различия гидродинамического объема линейных и разветвленных макромолекул одной и той же ММ молекулярно-массовые характеристики последних оказываются заниженными по сравнению с абсолютными значениями, рассчитанными комбинацией эксклюзионной хроматографии со светорассеянием [8]. Для точного определения молекулярно-массовых характеристик разветвленных полимеров целесообразно использовать эксклюзионную хроматографию с двойным или тройным детектированием, включающим малоугловое светорассеяние [3].

Для исследования диффузионно-сорбционных свойств разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ и линейного ПММА отливали пленки толщиной 0.5 мм из 20%-ных растворов полимеров в бензole, которые затем тщательно сушили от растворителя на воздухе последовательно при 20 и 60°C до постоянной массы. Структуру исследованных полимеров изучали путем сорбции паров бензола и воды весовым методом при атмосферном давлении и температуре 20°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Закономерности радикальной сополимеризации MMA с диметакрилатами в присутствии регуляторов роста полимерных цепей*

Трехмерная радикальная сополимеризация моно- и мультифункциональных мономеров, в частности MMA с диметакрилатами, протекает по известной схеме, согласно которой рост линейных цепей, несущих “подвешенные” двойные связи, сопровождается внутримолекулярной цикли-

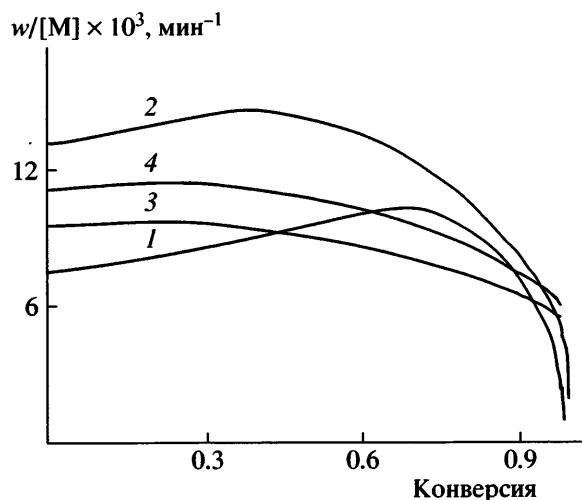


Рис. 1. Кинетика полимеризации реакционных систем MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 0 : 0 (1), 100 : 5 : 0 (2), 100 : 0 : 5 (3), 100 : 5 : 5 (4).  $T = 60^\circ\text{C}$ . [ДАК] =  $2 \times 10^{-2}$  моль/л, [толуол] = 80 мас. %.

зацией, межмолекулярной сшивкой цепей, внутримолекулярным сшиванием в разветвленных макромолекулах, микрогелевых частицах и макрогеле [17–19]. Эти реакции приводят к появлению малых циклов, возникновению химических сшивок и образованию нерастворимого сетчатого сополимера. Благодаря многочисленным локальным сшивкам индуцируется появление и рост микрогелевых частиц и формируется особая морфологическая структура сетчатого полимера. Для подавления реакций внутри- и межмолекулярного сшивания в реакционные смеси MMA с мультифункциональными мономерами – ДМЭГ и ДМТЭГ вводили ДТ или Со(II)П. В результате ограничения роста полимерных цепей реакция останавливается на стадии образования разветвленных и гиперразветвленных макромолекул различной степени полимеризации. Показано [20], что критическая конверсия гелеобразования  $C_{kp}$  смещается с уменьшением длины цепи от  $10^3$  до 5–10 звеньев в сторону увеличения  $C_{kp}$  – от <0.1% до <20%.

На рис. 1 представлена кинетика полимеризации реакционных систем MMA–ДМЭГ–ДТ состава: 100 : 0 : 0, 100 : 5 : 0, 100 : 0 : 5 и 100 : 5 : 5. Видно, что полимеризация MMA в толуоле сопровождается слабо выраженным гель-эффектом (кривая 1). Добавки ДМЭГ переводят процесс в режим обычной трехмерной радикальной сополимеризации, и реакция протекает с самого нача-

**Таблица 1.** Физико-химические свойства разветвленных сополимеров MMA различного состава и строения ([разветвитель]  $\geq$  [ДТ])

Состав сополимера	P	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	[C=C], моль/кг
ММА–ДМЭГ–ДТ					
100 : 1 : 1	170	86.0	5.5	3.9	1.5
100 : 2 : 2	84	84.7	3.7	4.7	1.8
100 : 5 : 5	35	82.9	3.5	5.5	1.4
100 : 8 : 8	23	79.7	3.6	5.5	1.1
100 : 8 : 7	26	75.4	4.5	6.4	1.06
100 : 8 : 6	30	78.5	5.3	9.3	1.06
100 : 8 : 5	36	78.1	5.7	17.0	0.98
100 : 12 : 12	16	70.6	3.8	6.9	0.85
100 : 12 : 10	19	73.2	6.1	8.0	0.78
100 : 12 : 8	23	79.9	6.2	18.0	0.73
100 : 12 : 6*	—	—	—	—	—
100 : 15 : 15	13	69.5	4.5	7.2	0.69
100 : 21 : 21	10	67.6	7.2	5.7	0.52
ММА–ДМТЭГ–ДТ					
100 : 5 : 5	35	71.4	1.2	5.4	1.2
100 : 12 : 12	13	69.5	1.4	5.7	1.5
100 : 21 : 21	10	65.1	1.0	10.0	2.2

\* Образуется макрогель.

ла в режиме автоускорения с переходом в автоторможение при  $C > 40\%$  (кривая 2). Полимеризация MMA в присутствии ДТ идет без гель-эффекта (кривая 3), т.е. в условиях отсутствия диффузионного контроля квадратичного обрыва растущих полимерных цепей вследствие реакции передачи цепи. На рис. 1 (кривая 4) видно, что при полимеризации реакционной системы MMA–ДМЭГ–ДТ (100 : 5 : 5) гель-эффект полностью отсутствует, и конверсия связей C=C достигает более 90%. Указанный сополимер растворим в различных органических растворителях, что свидетельствует о полном подавлении сшивания при полимеризации реакционной смеси данного состава и образовании сополимера с разветвленной архитектурой. Итак, необходимым условием получения разветвленных сополимеров является подавление гель-эффекта, который в трехмерной радикальной сополимеризации связывают с началом формирования сетчатой структуры [17]. Важную роль в этом процессе, по-видимому, играет растворитель, который препятствует агрегации полимерных цепей и тем самым способствует предотвращению их сшивания. С учетом одинаковой реакционной способности мономеров со-

ставы исходной смеси и образующегося разветвленного сополимера являются идентичными.

Исходя из кинетических данных, на основании уравнения

$$P = \frac{k_p[M_1 + M_2]}{\sqrt{w_i k_o} + k_n[\Pi]} \approx \frac{k_p[M_1 + M_2]}{k_n[\Pi]}$$

( $k_p$ ,  $k_o$ ,  $k_n$  – константы скорости роста, обрыва и передачи цепи соответственно;  $[M_1]$  и  $[M_2]$  – концентрации мономера и разветвляющего агента;  $[\Pi]$  – концентрация агента передачи цепи;  $w_i$  – скорость инициирования, равная  $\sim 10^{-6}$  моль/л с) была вычислена длина первичных полимерных цепей  $P$ , инициированных данным единичным актом генерации радикала инициатора  $R_i$ , образующегося при распаде инициатора  $I \rightarrow R_i$ , для реакционных систем MMA–ДМЭГ–ДТ и MMA–ДМТЭГ–ДТ с учетом, что  $(w_i k_o)^{1/2} \ll k_n[\Pi]$  (табл. 1). Для расчета были использованы значения  $k_p = 690$  и  $k_n = 415$  л/моль с при  $80^\circ\text{C}$ , вычисленные на основании аррениусовской зависимости  $k_p = 5.35 \times 10^5 \exp(-4700/RT)$  [21], и значения

**Таблица 2.** Физико-химические свойства разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ (100 : 12), полученного в режиме катализитической передачи цепи

[Co(II)П], моль/л	Выход, %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	[C=C], моль/кг
$1 \times 10^{-3}$	54.1	3.0	5.2	1.4
$5 \times 10^{-4}$	66.7	4.3	17.4	1.1
$1 \times 10^{-4}$	—	—	—	—

Примечание. При  $[Co(II)П] = 1 \times 10^{-4}$  образуется макрогель.

коэффициента передачи цепи  $C_s$  тиолов на метакрильный радикал.

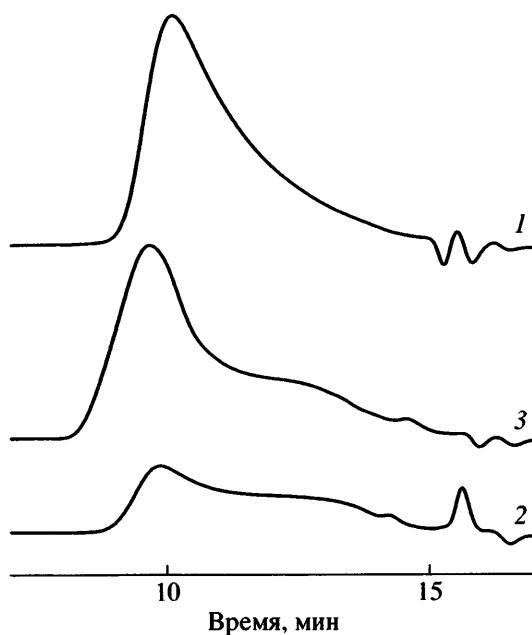
В случае сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 1 : 1 образуются наиболее длинные полимерные цепи ( $P = 170$ ), тогда как длина первичных полимерных цепей в сополимере состава 100 : 21 : 21 снижается до 10 звеньев, из которых ~2 звена приходится на разветвляющий мономер – ДМЭГ (табл. 1). Таким образом, с увеличением содержания разветвляющего агента от 1 до 21 мол. % при условии  $[ДМЭГ] = [ДТ]$  длина первичных полимерных цепей существенно снижается, и уменьшается длина межузловых и концевых цепей, которая в значительной степени определяет свойства разветвленных полимеров. Известно [22], что чем длиннее цепи, тем ближе разветвленный полимер по своим свойствам к линейным аналогам. Иная зависимость величины  $P$  наблюдается при уменьшении в реакционной системе концентрации ДТ. По мере снижения содержания ДТ длина первичных полимерных цепей, наоборот, возрастает (табл. 1). Таким образом, соотношение компонентов реакционной системы ММА–разветвляющий агент–регулятор роста полимерных цепей существенно влияет на длину первичных полимерных цепей и соответственно на архитектуру ядра растущей макромолекулы разветвленного сополимера и длину концевых цепей оболочки. По-видимому, для получения разветвленного сополимера, значительно отличающегося от линейного аналога по свойствам, наиболее оптимальным является эквимольное соотношение разветвляющего агента и ДТ.

Разветвленные сополимеры ММА с ДМЭГ и ММА с ДМТЭГ, полученные как при эквимольном соотношении разветвитель : агент передачи цепи, так и при изменении его до некоторой величины, растворимы во многих органических средах (бензол, толуол, хлороформ, ацетон, ММА и т.д.). Их выход определяется составом реакцион-

ной смеси, строением разветвляющего агента и регулятора роста полимерных цепей (табл. 1, 2).

### Характеристики разветвленных сополимеров MMA

**Молекулярно-массовое распределение.** На рис. 2 представлены кривые ММР для линейного ПММА и разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ составов 100 : 2 : 2 и 100 : 21 : 21. Видно, что кривые ММР разветвленных сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ носят бимодальный характер. Доля высокомолекулярной фракции увеличивается с ростом содержания ДМЭГ и достигает ~70%. Значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  высокомолекулярной фракции сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ лежат в интервале  $(15 \times 10^3)$ – $(25 \times 10^3)$  и (1.9–2.2) соответственно. В случае сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ имеется место полимодальность кривых ММР.



**Рис. 2.** Хроматограммы линейного ПММА (1) и разветвленного сополимера ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 2 : 2 (2) и 100 : 21 : 21 (3).

С увеличением содержания ДМТЭГ от 5 до 21 мол. % ММР значительно уширяется, и содержание высокомолекулярной фракции изменяется от 28 до 47%. Значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  высокомолекулярной фракции сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 равны  $12 \times 10^3$  и 1.5 соответственно.

В табл. 1 приведены средние ММ характеристики сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ и MMA–ДМТЭГ–ДТ, полученных при эквимольном соотношении разветвитель : ДТ. Из этих данных следует, что с повышением содержания ДМТЭГ в реакционной системе MMA–ДМТЭГ–ДТ возрастают значения  $M_n$  и  $M_w/M_n$  разветвленных сополимеров.

Из сравнения ММР сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ и MMA–ДМТЭГ–ДТ одного и того же состава (табл. 1) можно заключить, что их ММ характеристики существенно зависят от строения разветвляющего агента. Переход от ДМТЭГ в качестве разветвляющего агента к ДМТЭГ, характеризующегося большей длиной олигомерного блока и соответственно более высокой молекулярной подвижностью растущих полимерных цепей, приводит к снижению величины  $M_n$ . Так, например,  $M_n$  сополимера MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21 не превышает  $1 \times 10^3$  при  $M_w/M_n \approx 10$ . Полученный результат согласуется с данными работы [12], в которой было показано, что с ростом длины олигомерного блока в разветвляющем агенте в ряду диметакрилатов ДМДЭГ, ДМТЭГ, диметакрилат тетраэтиленгликоля, ДМПЭГ = 400 снижается  $M_n$  и повышается вероятность нежелательных реакций сшивания. При использовании ДМПЭГ = 400, имеющего наибольшую длину олигомерного блока, в качестве разветвляющего агента вообще не удается получить растворимый сополимер. Снижение молекулярно-массовых характеристик разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ может быть обусловлено протеканием побочной реакции внутрицепной циклизации, в результате которой не происходит удлинения цепи, а также стерическими ограничениями реакции роста полимерных цепей.

ММ характеристики разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ, полученных при условии  $[ДМТЭГ] > [ДТ]$ , приведены в табл. 1. Содержание ДМТЭГ в реакционной смеси составляло 8 и

12 мол. %. Из представленных данных следует, что снижение концентрации ДТ по отношению к ДМТЭГ приводит к росту ММ сополимера и уширению его ММР. При соотношении компонентов реакционной системы MMA : ДМТЭГ : ДТ = 100 : 12 : 6 образуется нерастворимый макрогель, т.е. в процессе сополимеризации невозмож но полностью подавить реакции сшивания.

В табл. 2 приведены ММ характеристики сополимера MMA–ДМТЭГ состава 100 : 12, полученного в режиме катализитической передачи цепи. Чтобы избежать реакций сшивания и образования нерастворимого макрогеля, достаточно ввести  $\sim 1 \times 10^{-3}$  моль/л Co(II)П. Дальнейшее уменьшение концентрации Co(II)П оказалось нецелесообразным, так как в реакционной системе происходит сшивание, и образуется сетчатый сополимер. Замена ДТ на Co(II)П снижает выход сополимера до 54%. Уменьшение концентрации Co(II)П в реакционной системе до  $5 \times 10^{-4}$  моль/л приводит к росту ММ и полидисперсности сополимера (табл. 2). Особенностью разветвленного сополимера MMA–ДМТЭГ, синтезированного в присутствии Co(II)П, является наличие двух типов двойных связей: непрореагировавших и концевых связей C=C, образовавшихся в результате катализа передачи цепи. Последние отличаются по своей реакционной способности от обычных метакрильных [13]. Следует отметить, что при использовании Co(II)П для получения разветвленных сополимеров MMA возникает ряд сложностей, связанных с его низкой растворимостью в толуоле и необходимостью удаления из полимера.

**Содержание остаточных связей C=C в сополимерах MMA.** Разветвленные сополимеры, получаемые путем радикальной сополимеризации виниловых и мультифункциональных мономеров, содержат непрореагировавшие (остаточные) связи C=C, которые могут быть количественно определены с помощью различных физико-химических методов, например, ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии или озонолиза.

Зависимости отношения оптических плотностей полосы поглощения деформационных колебаний атома H в винильной группе ( $812 \text{ см}^{-1}$ ) и обертона полосы валентных колебаний C=O ( $3425 \text{ см}^{-1}$ ),  $D_{812}/D_{3425}$ , от содержания ДМТЭГ и ДТ в разветвленных сополимерах MMA представле-

ны на рис. 3. Видно, что величина  $D_{812}/D_{3425}$ , измеренная в сополимерах MMA, полученных при эквивалентном соотношении ДМЭГ : ДТ, снижается по мере увеличения концентрации разветвляющего агента и соответственно степени разветвления сополимера (рис. 3, кривая 1). Примечательно, что линейный ПММА, полученный в тех же условиях, что и разветвленные сополимеры MMA, по данным ИК-спектроскопии, также содержит связи C=C, образующиеся, по-видимому, в результате обрыва полимерных цепей путем диспропорционирования. В случае разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ, синтезированных при условии [ДМЭГ] > [ДТ], величина  $D_{812}/D_{3425}$  незначительно снижается по мере уменьшения [ДТ] в реакционной системе (рис. 3, кривые 2 и 3).

Данные о количестве связей C=C в разветвленных сополимерах MMA различного состава и строения приведены в табл. 1 и 2. Из табл. 1 следует, что разветвленные сополимеры MMA–ДМЭГ–ДТ с высоким содержанием разветвляющего агента в полимерных цепях характеризуются меньшим количеством непрореагировавших связей C=C, чем разветвленные сополимеры с 1 и 2 мол. % ДМЭГ. Это обусловлено, по-видимому, участием "подвешенных" связей C=C разветвляющего агента в процессах разветвления или внутрицепной циклизации. Обратная зависимость наблюдается в разветвленных сополимерах MMA–ДМТЭГ–ДТ: с повышением концентрации ДМТЭГ содержание непрореагировавших связей C=C несколько увеличивается (табл. 1). В случае разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ, синтезированных при условии [ДМЭГ] > [ДТ], количество непрореагировавших связей C=C остается практически неизменным (соотношение MMA : ДМЭГ = 100 : 8) или незначительно возрастает (соотношение MMA : ДМЭГ = 100 : 12) с уменьшением ДТ в реакционной системе. В сополимере MMA–ДМЭГ состава 100 : 12, полученном в присутствии Co(II)П (табл. 2), имеется больше остаточных связей C=C, чем в сополимере MMA–ДМЭГ состава 100 : 12, синтезированном в присутствии ДТ (табл. 1). Эти различия, вероятно, связаны с появлением дополнительных концевых связей C=C, образующихся вследствие катализа передачи цепи.

Благодаря наличию связей C=C синтезированные сополимеры с разветвленной архитектурой и

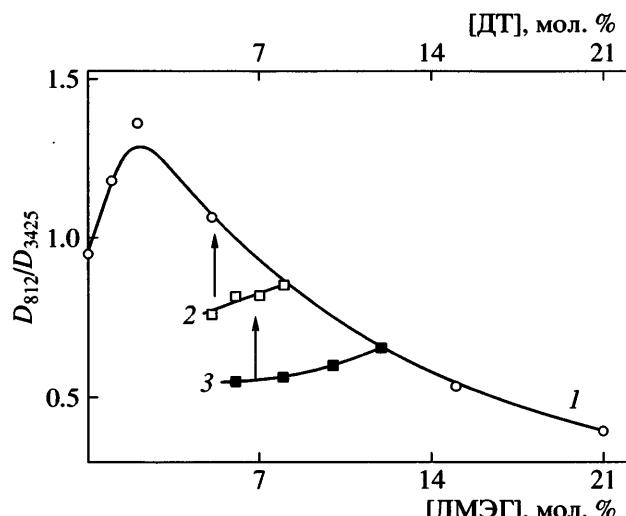


Рис. 3. Зависимости от содержания ДМЭГ и ДТ в сополимере отношения оптических плотностей полосы деформационных колебаний C–H в винильной группе ( $812 \text{ см}^{-1}$ ) и обертона полосы валентных колебаний C=O ( $3425 \text{ см}^{-1}$ ) в разветвленных сополимерах MMA–ДМЭГ–ДТ, полученных при  $[\text{ДМЭГ}] = [\text{ДТ}]$  (1) и  $[\text{ДМЭГ}] > [\text{ДТ}]$  (2, 3). Кривые 2 и 3 соответствуют сополимерам, в которых соотношение MMA : ДМЭГ = 100 : 8 и 100 : 12.

особыми физико-химическими свойствами могут быть использованы в качестве полимеризующихся олигомеров (макромономеров), отверждающихся с образованием сетчатых макромолекулярных структур [16], а также служить модифицирующими добавками при формировании сетчатых полимеров, которые существенно влияют на их физико-механические, диффузионно-сорбционные и другие свойства [23]. Малые добавки разветвленных полимеров предположительно позволяют значительно уменьшить уровень внутренних напряжений в сетчатых полимерах и улучшить их релаксационные характеристики. Преимущества разветвленных полимеров в качестве сеткообразующих веществ, возможно, будут проявляться в еще большей степени в полимерных композитах с высокой степенью наполнения и дисперсности наполнителя, поскольку обеспечивают равномерность объемного распределения дисперской фазы и снижают способность частиц наполнителя к агрегации [16].

#### Реологические свойства разветвленных сополимеров MMA

На рис. 4 показаны типичные зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  линейного ПММА и

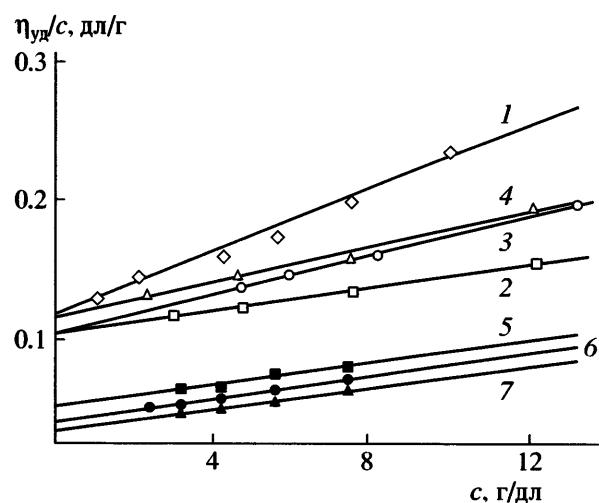


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от концентрации линейного ПММА (1) и разветвленных сopolимеров MMA–DMЭГ–DT и MMA–DMTЭГ–DT составов 100 : 5 : 5 (2, 5), 100 : 12 : 12 (3, 6) и 100 : 21 : 21 (4, 7).

сополимеров MMA–DMЭГ–DT, MMA–DMTЭГ–DT различного состава и строения от концентрации полимеров  $c$  в растворе. В табл. 3 приведены значения их характеристической вязкости  $[\eta]$ ,

тангенса угла наклона зависимостей  $\eta_{yd}/c = f(c)$  и константы Хаггинса  $k'$ , характеризующей взаимодействие полимера с растворителем. Из сравнения тангенсов угла наклона следует, что для сopolимеров MMA–DMЭГ–DT и MMA–DMTЭГ–DT характерна более слабая зависимость приведенной вязкости от их концентрации в растворе по сравнению с линейным ПММА. Это свидетельствует в пользу разветвленной структуры исследованных сopolимеров MMA [7].

Обращает на себя внимание тот факт, что разветвленные сopolимеры MMA–DMTЭГ–DT (табл. 3) имеют более низкие значения  $[\eta]$  по сравнению с сopolимерами MMA–DMЭГ–DT того же состава. В соответствии с известным уравнением

$$[\eta] = KM^\alpha,$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя;  $\alpha$  – константа Марка–Куна–Хаувинка, это может быть обусловлено как тривиальным снижением MM сopolимеров MMA–DMTЭГ–DT (табл. 1), так и

Таблица 3. Реологические характеристики линейного ПММА и разветвленных сopolимеров MMA

(Co)полимеры	Состав сopolимера	$[\eta]$ , дл/г	Тангенс угла наклона	$k'$
ПММА	100 : 0 : 0	0.117	0.0113	0.83
MMA–DMЭГ–DT	100 : 1 : 1	0.095	0.0070	0.78
	100 : 2 : 2	0.071	0.0077	1.53
	100 : 5 : 5	0.102	0.0042	0.40
	100 : 8 : 8	0.032	0.0088	8.60
	100 : 8 : 7	0.152	0.0069	0.30
	100 : 8 : 6	0.077	0.0095	1.60
	100 : 8 : 5	0.115	0.0135	1.02
	100 : 12 : 12	0.103	0.0070	0.66
	100 : 12 : 10	0.092	0.0087	1.03
	100 : 12 : 8	0.124	0.0145	0.94
	100 : 15 : 15	0.094	0.0053	0.60
	100 : 21 : 21	0.115	0.0063	0.48
MMA–DMЭГ*	100 : 12	0.026	0.0095	14.1
MMA–DMЭГ**	100 : 12	0.087	0.0094	1.24
MMA–DMTЭГ–DT	100 : 5 : 5	0.052	0.0039	1.44
	100 : 12 : 12	0.041	0.0040	2.38
	100 : 21 : 21	0.034	0.0038	3.29

\*  $[Co(II)\Pi] = 1 \times 10^{-3}$  и \*\*  $5 \times 10^{-4}$  моль/л.

уменьшением константы  $\alpha$ , которая характеризует конформацию макромолекулы в растворе и служит критерием разветвленной структуры полимеров [3]. Ее величина для линейных полимеров, как правило, находится в интервале 0.6–0.8, тогда как для большинства разветвленных и гиперразветвленных полимеров в зависимости от степени разветвления она составляет 0.5–0.2 [3]. Снижение величины  $\alpha$  по сравнению с линейным ПММА той же ММ свидетельствует об увеличении компактности (плотности молекулярной упаковки) разветвленного полимера [3]. Однако в случае разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ, имеющих низкие значения ММ и, по-видимому, малую степень разветвления, влияние  $\alpha$  на величину  $[\eta]$  незначительно.

Важная информация о поведении макромолекул разветвленных сополимеров в растворе может быть получена на основании анализа значений константы Хаггинса  $k'$ , рассчитанных из экспериментальных величин  $[\eta]$  и тангенса угла наклона зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ . Из табл. 3 следует, что для линейного ПММА значение  $k' > 0.5$ , т.е. толуол является плохим растворителем, слабо взаимодействующим с полимером. В этих условиях макромолекулы образуют плотные клубки небольших размеров, что обуславливает низкие значения вязкости растворов ПММА. Введение 1 мол. % ДМЭГ в сополимер практически не влияет на величину  $k'$  и уровень молекулярных взаимодействий макромолекул в растворе. В сополимерах MMA–ДМЭГ–ДТ с высоким содержанием разветвляющего агента ( $\geq 12$  мол. %), полученных при эквимольном соотношении ДМЭГ и ДТ, величина  $k'$  близка к 0.5, и толуол для этих полимеров является  $\theta$ -растворителем, в котором химический потенциал взаимодействия полимер–растворитель равен нулю, а взаимодействие между макромолекулами становится эквивалентным взаимодействию полимера с толуолом. В разветвленных сополимерах MMA–ДМЭГ–ДТ величина  $k' > 0.5$  (табл. 3) и с повышением содержания ДМЭГ в сополимере возрастает, т.е. снижается “качество” растворителя. В результате происходит дальнейшее уплотнение макромолекулярных клубков и уменьшение вязкости раствора полимера.

Из табл. 3 следует, что сополимер MMA–ДМЭГ, синтезированный в присутствии  $1 \times 10^{-3}$  моль/л Со(II)П, имеет одно из самых низких значений  $[\eta]$

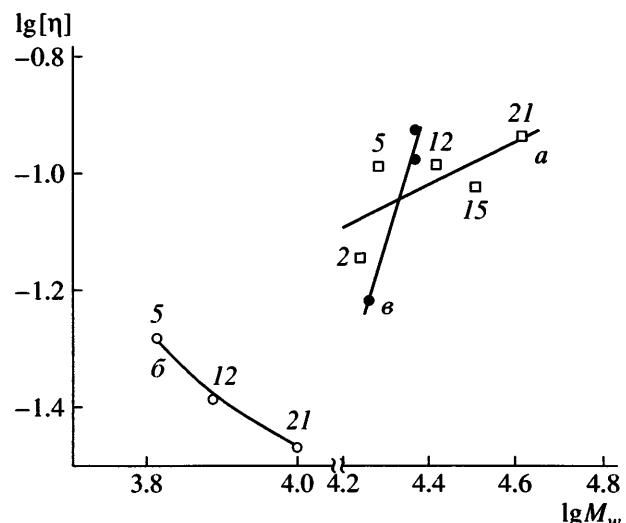


Рис. 5. Зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от  $M_w$  в билогарифмических координатах для сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ, полученных при  $[\text{ДМЭГ}] = [\text{ДТ}]$  (1), сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ (2) и линейных ПММА (3). Номера точек соответствуют содержанию разветвляющего агента в сополимерах.

и аномально высокое значение  $k'$ . В ряду разветвленных сополимеров MMA–ДМЭГ, полученных в присутствии ДТ, подобные реологические свойства демонстрирует только сополимер MMA–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 8 : 8. Данные сополимеры имеют не только близкие физико-химические характеристики (табл. 1 и 2), но и, вероятно, сходную архитектуру макромолекул, о чем свидетельствуют результаты реологических измерений. По сравнению с разветвленными сополимерами другого состава они, по-видимому, обладают наиболее компактной конформацией макромолекул в растворе. Снижение концентрации Со(II)П в реакционной смеси приводит к тому, что образующийся сополимер имеет реологические свойства, типичные для сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ (табл. 3).

На рис. 5 представлены зависимости  $[\eta]$  от  $M_w$  в логарифмических координатах для сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ и MMA–ДМЭГ–ДТ, полученных при эквимольном соотношении разветвитель : ДТ, а также линейных ПММА с различной ММ. Видно, что с ростом  $M_w$  значение характеристической вязкости  $[\eta]$  сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ возрастает. Такая зависимость типична для линейных полимеров [6]. Однако ее наклон, отражающий значение константы  $\alpha$ , зна-

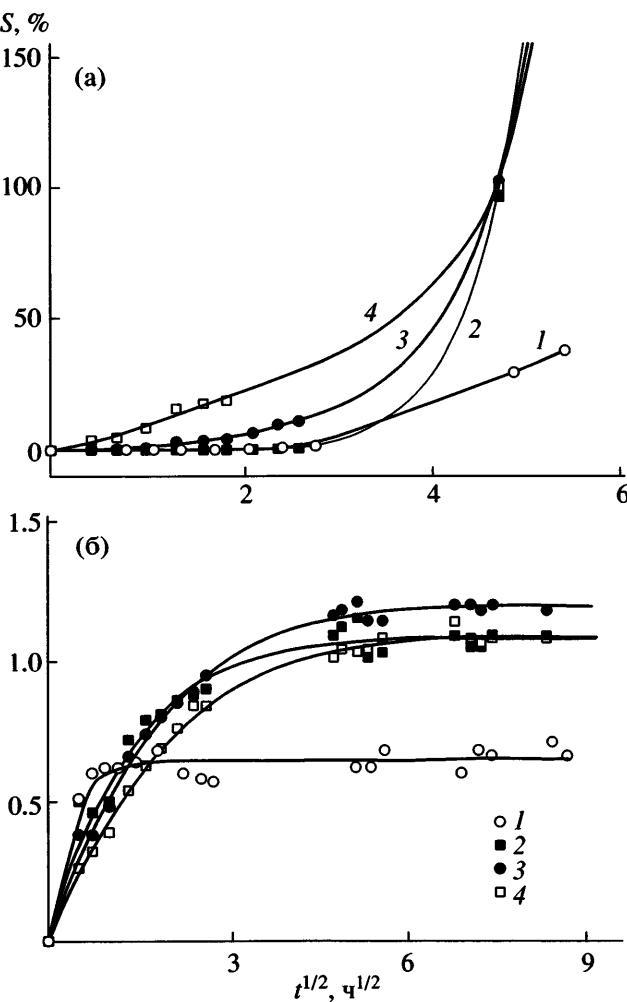
*Диффузионно-сорбционные свойства  
разветвленных сополимеров MMA*

Разветвленная архитектура полимеров предполагает наличие в них избыточного свободного объема, благодаря которому они обладают высокой сорбционной способностью по сравнению с линейными аналогами. Исследование диффузионных (транспортных) свойств разветвленных полимеров является чрезвычайно важным в аспекте их применения в качестве наноконтейнеров функциональных добавок (красителей, фототропных веществ для оптических органических стекол), а также фармакологических наноконтейнеров в медицине [4, 16, 24].

Исследованы диффузионно-сорбционные свойства линейного ПММА ( $M_n = 7 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 2.6$ ) и разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12 и 100 : 21 : 21 по отношению к бензолу (растворитель) и воде (нерас растворитель). Кинетические кривые сорбции бензола и воды характеризуют структуру полимеров [13]. При этом скорость диффузии и величины предельной сорбции существенно зависят от термодинамического сродства и размеров молекул сорбата. В случае воды диффузионно-сорбционные свойства полимера определяются структурными дефектами типа микротрешин и возможностью образования Н-связей с гидрофильными центрами – сложноэфирными группами.

На рис. 6а представлены кинетические кривые сорбции паров бензола (в координатах уравнения Фика), который имеет высокое термодинамическое сродство по отношению к изученным полимерам. Видно (кривая 1), что по сравнению с разветвленными сополимерами линейный ПММА сорбирует бензол со значительно меньшей скоростью, по-видимому, вследствие более высокой плотности молекулярной упаковки полимерных цепей. Среднеобъемная плотность молекулярной упаковки в масштабе макромолекулы выше для разветвленных полимеров (о чем свидетельствует сравнение гидродинамических объемов макромолекул разветвленных полимеров и их линейных аналогов при измерениях методом эксклюзационной хроматографии). Поэтому здесь идет речь о локальной упаковке в объеме “соге” для разветвленного полимера.

В ряду разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5, 100 : 12 : 12,



**Рис. 6.** Кинетика сорбции  $S$  паров бензола (а) и воды (б) пленками линейного ПММА (1) и разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 5 : 5 (2), 100 : 12 : 12 (3), 100 : 21 : 21 (4).  $T = 20^\circ\text{C}$ .

чительно меньше, чем в случае линейных полимеров (ср. кривые а и в). Весьма интересной представляется зависимость  $\lg[\eta]$  от  $\lg[M_w]$  для разветвленных сополимеров MMA–ДМТЭГ–ДТ. Из рис. 5 (кривая б) следует, что с ростом  $M_w$  вязкость сополимера монотонно снижается. Такие зависимости наблюдали для гиперразветвленных полиэфиров с низкими значениями  $M_w \sim (1-3) \times 10^3$  [6].

Результаты реологических измерений косвенно подтверждают разветвленную структуру сополимеров MMA–ДМЭГ–ДТ и MMA–ДМТЭГ–ДТ. Необычные реологические свойства разветвленных полимеров делают их весьма перспективными для применения в качестве добавок, снижающих вязкость исходных полимеризующихся композиций [5].

100 : 21 : 21 скорость диффузии паров бензола возрастает (рис. 6а, кривые 2–4), и наибольшей сорбционной способностью обладает сополимер с максимальным содержанием разветвляющего агента. Вероятно, это связано с наличием в макромолекулах разветвленных сополимеров сердцевины (“core”) с низкой локальной плотностью молекулярной упаковки полимерных цепей из-за наличия большого числа разветвлений, что позволяет сополимеру легко сорбировать объемные молекулы бензола.

Кинетические кривые сорбции паров воды пленками разветвленных сополимеров ММА–ДМТЭГ–ДТ различного состава и линейного ПММА представлены на рис. 6б. Видно, что диффузия паров воды в пленки линейного ПММА и разветвленных сополимеров протекает с различными скоростями и во всех случаях достаточно хорошо выполняется закон Фика. Скорость диффузии паров воды в линейный ПММА оказывается несколько выше, чем в разветвленные сополимеры. Сорбционное равновесие в ПММА достигается значительно раньше, чем в пленках разветвленных сополимеров, а предельный уровень сорбции снижается почти в 2 раза. Величина предельной сорбции линейного ПММА, по-видимому, определяется гидрофилизацией сложно-эфирных групп, тогда как в разветвленном сополимере молекулы воды дополнительно сорбируются в местах локализации избыточного свободного объема.

Из рис. 6б (кривые 2–4) следует, что скорость диффузии паров воды в пленки разветвленных сополимеров зависит от их состава. Минимальная скорость диффузии наблюдается в пленке разветвленного сополимера ММА–ДМТЭГ–ДТ состава 100 : 21 : 21. Это свидетельствует о снижении уровня ее дефектности, т.е. уменьшении количества микротрещин в полимерной матрице. Кроме того, наличие в макромолекулах разветвленных сополимеров оболочки (“shell”), состоящей из плотно упакованных концевых цепей, также оказывает отрицательное влияние на скорость сорбции молекул воды, не влияя на емкость сердцевины макромолекулы (“core”), определяющую величину предельной сорбции. Разветвленные сополимеры ММА–ДМТЭГ–ДТ независимо от состава демонстрируют близкие значения предельной сорбции ~1–1.2%.

### *Разветвленные сополимеры на основе производных ММА*

Возможности макромолекулярного дизайна разветвленных сополимеров существенно расширяются, если использовать вместо ММА его производные, содержащие различные типы функциональных групп. При этом физико-химические свойства и архитектура сополимеров будут определяться не только степенью разветвления, длиной цепи между точками разветвления и ММР, но и химической природой и содержанием функциональных групп.

В свою очередь разветвленные полиметакрилаты с функциональными группами (например, –ОН, –COOR, –NH<sub>2</sub> и т.д.) могут быть химически модифицированы с целью придания им нового комплекса физико-химических свойств. Так, разветвленные сополимеры на основе ГЭМА, содержащие группы –ОН, модифицируются с помощью карбоксилсодержащих соединений, хлорангидрида и других. Амины путем реакции Михаэля присоединяются по связям C=C разветвленного сополимера [5]. Кроме того, разветвленные полиметакрилаты с разными типами функциональных групп могут служить макромономерами, отверждающимися по различным механизмам – полимеризации и поликонденсации. Так, разветвленные полиметакрилаты, содержащие реакционноспособные группы –ОН, могут быть использованы вместо обычных диолов для получения полиуретановых блок-сополимеров с необычным комплексом свойств. Разветвленные полиметакрилаты, содержащие глицидильные группы, способны отверждаться путем полимеризации под действием третичных аминов, а также поликонденсации с помощью диолов и диаминов различного типа.

В табл. 4 приведены средние молекулярно-массовые характеристики разветвленных сополимеров, полученных с использованием БМА, ЛМА, ГМА, ГЭМА, МАК. Из сравнения данных табл. 1 и 4 следует, что частичная замена ММА на ГМА практически не влияет на значение  $M_n$  образующегося сополимера, однако приводит к существенному уширению его ММР:  $M_w/M_n$  сополимера ММА–ГМА–ДМЭГ–ДТ возрастает в ~2 раза.

Из тех же таблиц (ср. ММ характеристики сополимеров ММА–ДМЭГ–ДТ состава 100 : 12 : 12 и ММА–МАК–ДМЭГ–ДТ) можно заключить,

**Таблица 4.** Молекулярно-массовые характеристики разветвленных сополимеров, полученных с использованием производных MMA

Разветвленный сополимер	Состав реакционной смеси	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
БМА-ДМЭГ-ДТ*	100 : 12 : 12	18.9	1.9
ММА-ЛМА-ДМЭГ-ДТ*	75 : 25 : 12 : 12	19.7	1.8
ММА-ГМА-ДМЭГ-ДТ	50 : 50 : 12 : 12	3.4	11.0
ММА-ЛМА-ГЭМА-ДМЭГ-ДТ	50 : 25 : 25 : 12 : 12	2.6	11.0
ММА-МАК-ДМЭГ-ДТ	90 : 5 : 12 : 12	4.4	7.8
ММА-МАК-ДМЭГ-ДТ	90 : 10 : 12 : 12	3.4	12.1

\* При переосаждении сополимеров были выделены низко- и высокомолекулярные фракции. Приведены MM характеристики высокомолекулярных фракций переосажденных сополимеров.

что добавление 5 мол. % МАК приводит к повышению  $M_n$  и уширению ММР. Дальнейшее увеличение содержания МАК в реакционной смеси в 2 раза сопровождается снижением  $M_n$  сopolимера, вероятно, из-за возрастания вклада внутрицепной циклизации и ростом его полидисперсности в ~1.5 раза. При содержании в реакционной смеси 15 мол. % МАК образуется нерастворимый макрогель. Добавление МАК в реакционную систему сдвигает гель-точку в область меньших конверсий и ускоряет процесс гелеобразования.

В ИК-спектрах разветвленных сополимеров, полученных с использованием ГЭМА, МАК, ГМА, ЛМА, обнаруживаются характерные полосы поглощения гидроксильных, карбоксильных, глицидильных и алкильных ( $-C_{12}H_{25}$ ) групп. Следует отметить, что замена MMA на его производные приводит к нарушению соотношения констант сополимеризации  $r_1 = r_2 = 1$ , справедливого для сомономеров MMA и ДМЭГ. В результате из-за различий значений  $r_1$  и  $r_2$  состав образующегося сополимера отличается от состава исходной мономерной смеси.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что соотношение разветвитель–регулятор роста полимерных цепей, строение моно- и мультифункциональных мономеров, а также природа регулятора роста полимерных цепей и связанный с этим механизм их обрыва задают химическую и топологическую структуру разветвленных полимеров. Возможности их практического применения определяются физико-химическими свойствами, которые в свою очередь контролируются такими структурными параметрами, как

длина межузловых и концевых цепей, степень разветвления, ММР, тип и содержание функциональных групп. Определенный вклад в формирование свойств разветвленных полимеров вносит передатчик цепи, RS-группы которого встраиваются в полимерные цепи и могут оказывать значительное влияние на их молекулярную подвижность.

Авторы выражают благодарность Д.А. Крицкой за помощь при обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-33018) и Отделения химии и наук о материалах РАН (программа № 8).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim Y.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
2. Mori H., Muller A.H.E. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 10. P. 1403.
3. Mori H., Muller A.H.E. // Top. Curr. Chem. 2003. V. 228. P. 1.
4. Aulenta F., Hayes W., Rannard S. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
5. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
6. Frechet J.M.J., Hawker C.J. // Reactive Functional Polymers. 1995. V. 26. № 1–3. P. 127.
7. Sato T., Hashimoto M., Seno M., Hirano T. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 2. P. 373.
8. O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A. // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.

9. Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A. // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.
10. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2701.
11. Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.
12. Graham S., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 1. P. 86.
13. Курмаз С.В., Бубнова М.Л., Перепелицина Е.О., Эстриня Г.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 414.
14. Gridnev A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
15. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфирыакрилаты. М.: Наука, 1967.
16. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и ре-
- волюция в полимерном материаловедении. Препринт. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2006.
17. Королев Г.В. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 222.
18. Dusek K. // Collect. Czech. Chem. Commun. 1993. V. 58. P. 2245.
19. Matsumoto A. // Adv. Polym. Sci. 1995. V. 123. P. 41.
20. Иржак В.И. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 275.
21. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
22. Behera G.C., Ramakrishnan S. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 9814.
23. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О. // Сб. статей XII Всерос. конф. "Структура и динамика молекулярных систем". Яльчик–2005, Йошкар-Ола: Марийский гос. техн. ун-т, 2005. С. 425.
24. Chen Y., Shen Z., Pastor-Perez L., Frey H., Stiriba S.-E. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 2. P. 227.

## Synthesis, Structure, and Properties of Branched Polymethacrylates

**S. V. Kurmaz, V. P. Grachev, I. S. Kochneva, 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  
e-mail: skurmaz@icp.ac.ru

**Abstract**—The methacrylate : branching agent : chain growth regulator optimal ratios that allow the synthesis of branched polymethacrylates via the crosslinking free-radical copolymerization under the regime of conventional or catalytic chain transfer have been estimated. Relationships between the molecular-mass characteristics of the copolymers, their content of intact C=C bonds, the composition of the starting monomer mixture, and the structure of the branching agent and polymer chain growth regulator have been established. The rheological properties of the branched MMA-based copolymers have been studied. It has been shown that the copolymers are characterized by a weaker dependence of reduced viscosity on the polymer concentration in solution than that for the linear PMMA. The diffusion–sorption behavior of the branched polymethacrylates is determined by the content of the branching agent in them.