

УДК 541(64+515):542.952

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАКРОМОНОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ВОДНЫХ СРЕДАХ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ¹

© 2004 г. К. С. Казанский*, Г. В. Ракова*, С. И. Козлов*, Е. В. Стегно*, G. Lapienis**

* Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

** Center of Molecular and Macromolecular Studies
Polish Academy of Sciences
90-363 Lodz, Sienkiewicza ul., 112, Poland

Поступила в редакцию 07.05.2003 г.

Принята в печать 23.10.2003 г.

Рассмотрены эффекты каталитической передачи цепи в радикальной полимеризации моно- и бис-макромономеров ПЭО с концевыми метакрилатными группами при 60°C в водных средах при иницировании 4,4'-азо-бис-(4-циановалериановой кислотой). В качестве мономеров использованы 2-гидроксиэтилметакрилат как модель активного конца цепи, моно- ($M = 360$ и 2000) и бис-метакрилаты ПЭО ($M = 4000$), а в качестве катализатора передачи цепи – специально полученный бордифторированный изопропилпиридинатокобал(3+)оксим (I). Тестирование соединения I при полимеризации метилметакрилата приводит к типичному графику Майо с константой передачи $C_S = 3.2 \times 10^4$ и полному устранению гель-эффекта уже при $[I] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л. Согласно данным масс-спектрометрии при полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в воде в присутствии $[I] = 1.8 \times 10^{-4}$ моль/л образуются олигомеры со средней длиной цепи около 10, однако величина C_S в этом случае уменьшается до 900. Еще более резкое понижение C_S (до ~15–20) установлено в случае монометакрилата ПЭО 2000. Предположительно, влияние воды как растворителя и сольватирующих цепей ПЭО дестабилизирует хелатную оболочку $Co(3+)$, снижая эффективность катализатора. Сетчатые ПЭО, получаемые из бис-метакрилата ПЭО 4000 без и с добавками катализатора I, обнаруживают разный тип упругого поведения: аномальный (негауссов) – без добавок, классический (гауссов) – при значительных величинах $[I]$ (до 9×10^{-5} моль/л). Согласно имеющейся концепции, это различие указывает на уменьшение функциональности, иначе говоря, длины цепи узлов сетки, роль которых выполняют метакрилатные цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация в водных средах заняла в последние годы прочное место в синтезе полимеров различной архитектуры на основе ПЭО [1–4]. Привлечение радикальной полимеризации, ранее совершенно не типичной для химии ПЭО, обусловлено применением макромономеров, содержащих на концах цепи полимеризуемые, чаще всего метакрилатные группы. Особенно широкий круг возможностей в вариации структуры, свойств и применений этот подход открыл

для сетчатых ПЭО [3, 4], образующихся непосредственно в форме гидрогелей. Изменение плотности сетки выбором макромономера соответствующей длины цепи и функциональности [5], введение в сетку ионогенных [6], гидрофильных, гидрофобных [7, 8] или поликомплексных [2, 9] фрагментов, иммобилизацию биополимерных объектов прямо на стадии гелеобразования [10], создание новых выделительных систем [11] и т. п. – вот далеко не полный перечень этих возможностей.

Получаемые из макромономеров сетчатые ПЭО обладают явно выраженной амфифильностью, гидрофильный вклад в которую вносят цепи ПЭО, тогда как гидрофобный – узловыи цепи полиметакрилатной природы, являющиеся продуктом полимеризации ненасыщенных концевых

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33099).

E-mail: gels@chph.ras.ru (Казанский Константин Серафимович).

групп. Будучи гребнеобразными фрагментами с большим числом связанных с ними ПЭО цепей, они определяют конформацию и упругие свойства последних. К такому выводу приводят экспериментально наблюдаемые аномалии в упругом поведении сетчатых ПЭО такого типа [12]. Их гидрофобность проявляется также в особенностях термодинамики набухания [5] и характере люминесценции в них зонда, чувствительного к наличию больших гидрофобных областей [13].

В то же время в арсенале радикальной полимеризации имеется группа хорошо разработанных препаративных приемов, позволяющих резко и контролировано снижать длину цепи образующихся полимеров [14]. Настоящая работа является попыткой дальнейшей универсализации макрономерного подхода в химии ПЭО с использованием одного из этих методов, а именно каталитической передачи цепи (КПЦ) на мономер [15]. Предполагалось, в частности, что в синтезе полимерных сеток на основе ПЭО снижение длины цепи узлов сетки или, иначе говоря, их функциональности позволит регулировать характеристики такого рода амфифильных сеток. Наряду с синтезом сетчатых ПЭО из бис-макрономеров рассмотрены эффекты КПЦ в полимеризации некоторых родственных монофункциональных метакрилатов.

Явление КПЦ было открыто, всесторонне изучено и затем положено в основу детально разработанного синтетического метода в работах Б.Р. Смирнова, И.М. Бельговского и других, выполненных в 1970-х годах в Институте химической физики АН СССР под деятельным руководством академика Н.С. Ениколопова [16, 17]. Эти работы, ставшие признанной классикой мировой полимерной науки, создали также обширную область препаративной химии и соответствующей технологии полимеров и олигомеров.

Свою первую публикацию в этой области мы рассматриваем и как дань памяти ее основоположникам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества

Метилметакрилат (ММА) квалификации х. ч. готовили к полимеризации по общепринятой методике [17].

2-Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА, “Merck”, не менее 97% основного вещества) дважды перегоняли при 67°C/3 торр и подвергали перемораживанию в высоком вакууме при комнатной температуре. Даже при такой очистке в мономере остаются следы диметакрилатов [18], способные привести к гелеобразованию.

Метакрилат ПЭГ 360 (МА-ПЭГ 360, “Aldrich”) не подвергали какой-либо очистке. Его ММ, вычисленная из отношения сигналов протонов CH_2 -групп ПЭО цепи и концевой метакрилатной группы в спектре ЯМР ^1H , составила 375 ± 10 . Функциональность МА-ПЭГ 360, определенная из УФ-спектра согласно методике [5], составила 1.0 ± 0.02 .

В то же время, по данным масс-спектрометрии MALDI TOF, он оказался смесью монометакрилата (около 70%), диметакрилата (18–20%) и нефункционализованного ПЭГ (10–12%). Эту гетерогенность по функциональности иллюстрирует масс-спектр на рис. 1а, где каждому пику индивидуального монометакрилата соответствуют два “спутника” иной функциональности. Например, для наиболее интенсивных сигналов монометакрилата ПЭГ с $m/z = 374, 418$ и 462 (число этиленоксидных звеньев $n = 6, 7$ и 8) пики-спутники 306, 350 и 394 отвечают ПЭГ, тогда как 442, 486 и 530 – диметакрилату с тем же n . Во всех этих сериях расстояние между соседними сигналами равно ММ звена ПЭО ($M = 44$). Отметим, что в указанном методе детектируются макромолекулы, несущие один катион Na^+ , а точность регистрации m/z составляет ± 2 единицы.

Нет ничего удивительного в том, что полимеризация этого мономера приводила к образованию сеток, и он использован лишь для качественных опытов. Как показал недавно выполненный нами анализ данной проблемы [19], подобная ситуация характерна и для других моноэфиров ПЭГ.

Метакрилат монометилового эфира ПЭГ 2000 (МА-МПЭГ 2000) получали “живой” анионной полимеризацией окиси этилена с последующим метакрилатированием [19]. Функциональность этого макромономера по метакрилатным группам, найденная из спектров ЯМР ^1H и УФ-спектров [5, 19], составляла 0.95 и 0.98 соответственно. Он практически однороден по функциональности, и в масс-спектре (рис. 1б) доминирует серия пиков с $m/z = 123 + 44n$, относящаяся к основному веществ-

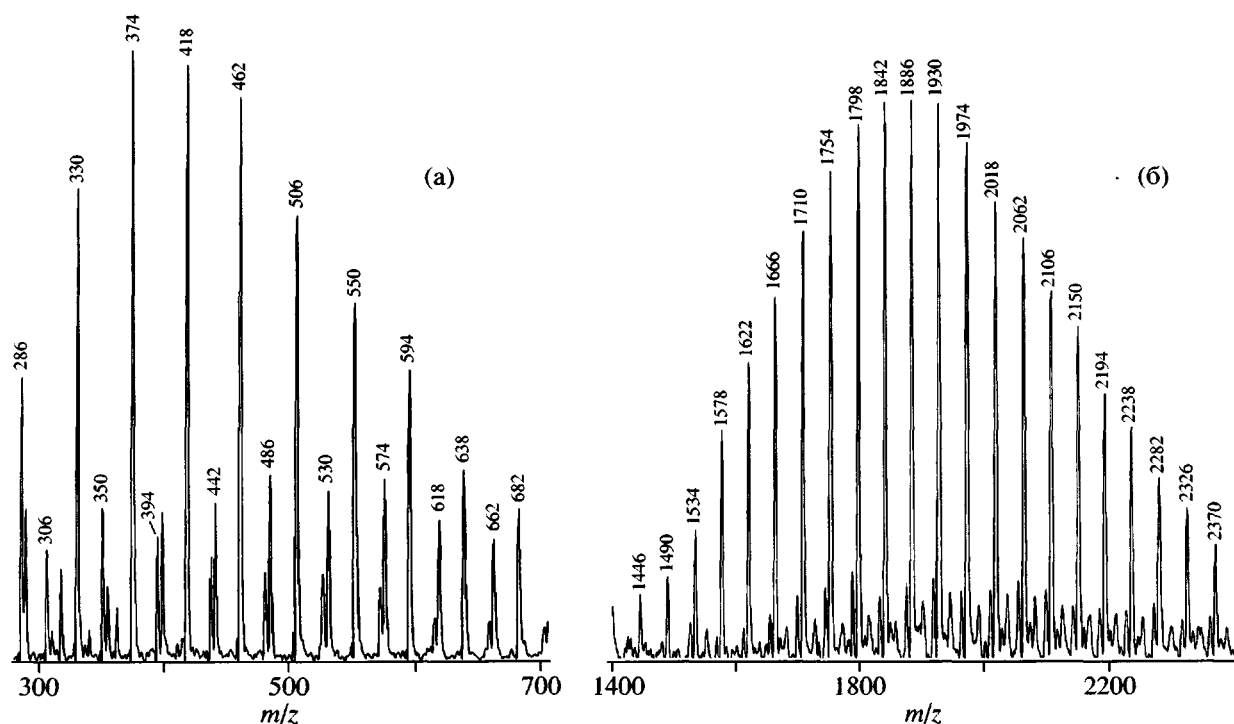


Рис. 1. MALDI TOF масс-спектры монометакрилатов ПЭГ: а – коммерческий МА-ПЭГ 360, б – МА-МПЭГ 2000. Амплитуды пиков здесь и на рис. 5 даны в условных единицах.

ву: первое слагаемое в этой формуле отвечает суммарной ММ концевых групп и иона Na^+ , второе – вкладу звеньев ПЭО цепи.

Бис-макромономер ПЭО получали и характеризовали по ранее описанной методике [5, 10]. В настоящей работе использовали образец с $M = 4000$ и средней функциональностью около 1.55. Понятие *бис*-макромономер в применении к нему не вполне строго и использовано лишь для простоты. Реально он является продуктом метакрирования ПЭГ 4000 до глубины, практически исключая наличие в нем исходного ПЭГ.

4,4'-Азо-*бис*-(4-циановалериановая кислота) (АВК, "Aldrich", 75% основного вещества в смеси с водой) и ДАК ("Merck") использовали для иницирования полимеризации соответственно в водных средах и в блоке ММА, не подвергая дополнительной очистке.

Борфторированный изопропилпиридинатокобал(3+)оксим (I) как катализатор передачи цепи получали по несколько модифицированной методике Schrauzer [20, 21]. Синтез состоял из стадий получения изопропилпиридинатокобал(3+)оксида и его борфторирования. Все используемые реагенты и растворители отвечали предъявляемым

требованиям. В отличие от оригинальной методики йодистый изопропил в качестве алкилирующего реагента был впервые в практике таких синтезов успешно заменен изопропилхлоридом. Ниже дано краткое описание хода синтеза катализатора I.

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.57 г, 0.015 моля) и диметилглиоксим (ДМГ, 3.48 г, 0.03 моля) последовательно растворяли при комнатной температуре в 160 мл метанола, систему продували аргоном и вводили 1.2 г (0.03 моля) NaOH в 30 мл метанола. При последующем добавлении 1.25 мл (0.0155 моля) пиридина (Py) образуется комплекс $[\text{Co}(2+) \cdot (\text{ДМГ})_2] \cdot 2\text{Py}$ в виде осадка красного цвета. Введением 30 мл метанольного раствора, содержащего 1.2 г (0.03 моля) NaOH и 0.31 г (0.00815 моля) NaNH_4 , при перемешивании и контроле температуры в пределах 25°C комплекс восстанавливали до $\text{H}[\text{Co}(1+) \cdot (\text{ДМГ})_2] \cdot \text{Py}$. Процесс сопровождался газовой выделением, растворением осадка и появлением зеленой окраски. Через 30 мин добавляли 10 мл (0.12 моля) изопропилхлорида, выдерживали 1 ч при той же температуре, затем еще 2 ч при 40°C , после чего метанол отгоняли, получая оранжевые кристаллы $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{Co}(3+) \cdot (\text{ДМГ})_2] \cdot \text{Py}$. Их отделяли на фильтре, промывали 2–3 раза

дистиллированной водой и высушивали над P_2O_5 . Выход продукта составил около 2.6 г (42% от теории).

В суспензию полученного продукта в 25 мл эфира в токе аргона медленно вводили четырехкратный избыток (2.78 мл, 0.0219 моля) $Et_2O \cdot BF_3$. После растворения оранжевых кристаллов и приобретения раствором устойчивой красной окраски (около 30 мин) добавляли 1.65 мл (0.0206 моля) пиридина, выдерживая затем реакционную смесь около 24 ч при перемешивании. Раствор постепенно окрашивался в светло-оранжевый цвет. Кристаллы образующегося продукта I отделяли на фильтре, несколько раз промывали дистиллированной водой и высушивали над P_2O_5 . Некоторое дополнительное количество продукта было получено после упаривания маточника. Выход 2.78 г (36% от теории).

Продукт промежуточной стадии характеризовали методом ЯМР, а выделенный катализатор I – элементным анализом; эти результаты приведены и обсуждаются ниже.

Полимеризация

Полимеризацию проводили в герметичных реакционных сосудах разной формы при $60^\circ C$ в водных или водно-спиртовых средах в зависимости от растворимости исходных компонентов. Были приняты все необходимые меры для исключения влияния кислорода на состояние реагентов, особенно катализатора I, и ход процесса: деаэрация воды, откачка твердых и низколетучих жидких мономеров на вакуумной линии, приготовление растворов компонент, их смешение и заполнение сосудов в токе аргона.

Последовательность заполнения была, как правило, следующей. В продутый аргоном реакционный сосуд, где находится макромономер, вводили основной объем растворителя и после растворения – необходимые количества растворов инициатора и катализатора I, причем последний, как правило, – в виде раствора в спирте (около 10^{-3} моль/л). Состав реакционной смеси контролировали взвешиванием на всех стадиях ее приготовления. Заполненные реакционные сосуды закрывали и устанавливали в термостат, где выдерживали в течение заданного времени.

После опыта сосуд вскрывали, раствор или гель образовавшегося полимера извлекали, переносили на чашки Петри, высушивали в вакууме и характеризовали с помощью тех или иных методов (см. ниже).

Полимеризацию MMA проводили в блоке в дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 с расчетом кинетических характеристик процесса по стандартной методике.

Для приготовления образцов гидрогелей из бис-макромономера применяли цилиндрический реактор из нержавеющей стали (диаметр 13 мм) с полированной внутренней поверхностью. Прозрачные торцевые окошки позволяли с помощью стеклянного шарика, помещенного в реактор, наблюдать за состоянием системы. Гель извлекали из реактора в форме правильного цилиндра и разрезали на образцы в форме плоскопараллельных шайб толщиной около 10 мм, используемых в дальнейших измерениях.

Методы характеристики мономеров и продуктов полимеризации

Для характеристики макромономеров и растворимых полимеров использовали методы масс-спектрометрии, спектроскопии и хроматографии.

Масс-спектры в варианте MALDI TOF регистрировали на приборе “Voyager Elite™”, используя дигидроксibenзойную кислоту с добавкой NaI в качестве матрицы. Пробы вводили в виде растворов в ТГФ или MeOH.

Спектры ЯМР 1H регистрировали с помощью спектрометров “Brucker” AC (200 МГц) и MSL (300 МГц) для кобалооксимов и макромономеров соответственно в обоих случаях с $CDCl_3$ в качестве растворителя.

Величину ММ образующегося ПММА определяли методом ГПХ на приборе “Waters” с колонками 100, 500 и 1000 Å, ТГФ в качестве элюента и рефрактометрическим детектором. Расчеты проводили по калибровке, построенной по эталонным олигомерам MMA.

Для мультidetекторной хроматографии использовали систему LKB 2150 с колонками 30, 100 и 1000 Å, рефрактометрическим детектором LDC и двойным детектором Viscotek T60A, сочетающим в себе прямоугольное рассеяние лазерного

света 670 нм с дифференциальным вискозиметром. Элюентом служила вода, а калибровочными стандартами – образцы ПЭО с узким ($M = 2.2 \times 10^4$) и широким ММР ($M = 1.0 \times 10^5$). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора.

Характеристика сетчатых полимеров

Равновесную степень набухания образцов измеряли, помещая их в избыток дистиллированной воды до достижения постоянной массы, и рассчитывали по уравнению

$$Q = 1 + (\rho_n/\rho_p)[(m/m_0)/C_n - 1], \quad (1)$$

где $\rho_n = 1.25$ и $\rho_p = 1.0$ г/см³ – плотности полимера и растворителя, C_n – массовая доля полимера в геле в состоянии приготовления, m и m_0 – массы образца при равновесном набухании и в состоянии приготовления. Для указанных выше размеров образцов состояние равновесия достигалось за 10–12 суток. Чтобы исключить возможное влияние золь-фракции, после каждого измерения воду заменяли.

Набухание в избытке чистого растворителя называют обычно “свободным”. Для получения ряда других равновесных состояний в работе применяли метод осмотического десвеллинга, помещая образцы в растворы ПЭГ ($M = 35000$) различных концентраций. Расчет набухания из массы образцов проводили по той же формуле (1), получая, таким образом, для каждого опыта еще три значения степени равновесного набухания геля, лежащие в интервале между Q_0 и “свободным” набуханием.

Для определения золь-фракции в каждом из опытов один образец выдерживали при равновесном набухании в воде в течение месяца, а затем высушивали до постоянной массы m_∞ . Содержание золь-фракции рассчитывали как разность $(1 - m_\infty/m_0C_n)$, где m_0C_n – содержание полимера в образце в состоянии получения.

Модули упругости гидрогелей G измеряли в состояниях приготовления и равновесного набухания в воде и растворах ПЭГ, используя метод пенетрации сферы в варианте, описанном в работе [22]. Радиус вдавливаемого в гель стального шарика составлял 1.9 мм, глубина погружения его

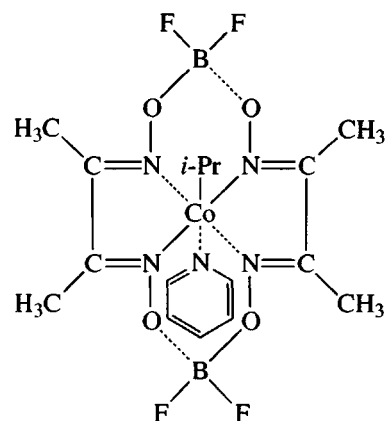
в гель не превышала 20% радиуса, что отвечает критерию малости деформации в теории метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, например, из недавних исчерпывающих обзоров [16, 23], КПЦ является довольно эффективным методом резкого укорачивания цепей при радикальной полимеризации некоторых мономеров, особенно метакрилатов. В настоящей работе мы хотели выяснить, в какой мере этот метод применим в радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО – моно- и бифункциональных. Поскольку работы в данной области ранее не проводили, мы планировали исследовать ряд специально подобранных мономеров и макромономеров. Их выбор был определен постепенным переходом от стандартного объекта (ММА) к менее изученному ГЭМА и далее к собственно макромономерам, образующим как растворимые, так и сетчатые полимеры. Особенностью всего подхода в целом является предпочтение водным средам, где эффективность КПЦ пока еще почти не исследована.

Катализатор передачи цепи

Использованный в работе катализатор I был выбран в результате анализа новейших работ по КПЦ, в частности, в водных средах. Он является аналогом хорошо зарекомендовавшего себя COBF [24], но с алкилированным Co(3+) в центре комплекса



Согласно современным представлениям о механизме КПЦ [16, 23], такие катализаторы переходят в активное состояние с Co(2+) in situ и характеризуются столь же высокой активностью, хотя в препаративном смысле предпочтительнее из-за более низкой чувствительности к кислороду.

Таблица 1. Положения и интегральные интенсивности сигналов в спектре ЯМР ^1H промежуточного изопропил-пиридинато[кобал(3+)оксима]*

Структурный фрагмент	Группа протонов	Хим. сдвиг δ^{**} , м. д.	Интегральная интенсивность	Число протонов***
Пиридин	<i>орто</i>	8.57 (с)	15	2.0
	<i>мета</i>	7.27 (т)	–	–
	<i>пара</i>	7.67 (т)	7.5	(1.0)
изо-Пропил	CH_3	0.46 (д)	45	6.0
	CH	1.9 (кв)	8	1.1
Метил	CH_3	2.11 (с)	90	12.0

* В CDCl_3 как растворителе.

** Форма сигнала: с – синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квадруплет.

*** Рассчитано из интегральных интенсивностей; *пара*-протон пиридина принят за единицу.

Для промежуточного контроля продукта алкилирования использовали спектр ЯМР ^1H , данные которого представлены в табл. 1. В спектре имеются все характерные сигналы протонов образующейся хелатной оболочки, причем соотношение интегральных интенсивностей соответствующих структурных групп удовлетворительно отвечает приведенной выше формуле. В случае конечного борфторированного продукта наблюдается примерно такое же соответствие, однако в отношении степени борфторирования ЯМР-спектр абсолютно неинформативен.

В связи с этим для его идентификации использовали элементный анализ (%), и результаты двух параллельных определений в сравнении с расчетом (данные в скобках) представлены ниже: Со 10.51, 10.53 (11.62); С 37.70, 37.91 (37.91); Н 4.76, 4.77 (4.77); N 13.77, 13.82 (13.82); В 3.48, 3.43 (4.26); F 13.86; 13.98 (14.99). Как видно, имеет место вполне удовлетворительное соответствие с формулой соединения I ($\text{CoC}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4$, $M = 506.9$), хотя расхождения в ряде случаев все же значительны. Усредненные данные позволяют сделать и некоторые более определенные оценки.

Наиболее важная из них – степень борфторирования, которая является гарантией стабильности комплекса, в частности, в водных средах. Ее можно получить из атомного соотношения $(\text{B} + \text{F}):\text{Co} = 5.90$ в сравнении с расчетным (6.0), что приводит к величине 98.3%. Такие же соотношения С:N и Н:С, характеризующие основную хелатную оболочку металла, составляют соответственно 3.19 и 1.50 против 3.20 и 1.50. В то же время отношения С:Со, Н:Со и N:Со (17.7, 26.6 и 5.5

против расчетных 16.0, 24.0 и 5.0) дают основание для вывода о некотором избытке групп этого цикла, возможно, из-за примеси трудно удаляемого пиридина.

Совокупность аналитических данных указывает в целом на близость полученного кобалоксима к структуре, представленной выше, и он был использован далее в экспериментах по полимеризации.

Полимеризация различных мономеров и макромономеров

Исследован ряд мономеров, содержащих в молекуле разное число этиленоксидных звеньев (длина ПЭО-цепи) и метакрилатных концевых групп (функциональность). Их полимеризацию проводили преимущественно в водных средах, исследуя влияние катализатора I на ход процесса и характеристики образующихся продуктов.

ММА составлял исключение из этого ряда, но был выбран в качестве тестового мономера для оценки эффективности соединения I. Как известно, именно с ММА выполнены самые первые работы [17], а также большинство последующих исследований КПЦ с использованием различных классов катализаторов.

Полимеризацию ММА проводили в блоке в двойном адиабатическом калориметре с целью получения предварительных данных о кинетических особенностях процесса с относительно новым катализатором передачи цепи. Из диаграммы зависимости скорости тепловыделения от времени t , регистрируемой калориметром, рассчитывали

Таблица 2. Радикальная полимеризация ММА в присутствии добавок катализатора I*

Опыт, №	$[I] \times 10^4$, моль/л	Время начала гель-эффекта, мин	Конверсия на момент начала гель-эффекта, %	$w_0 \times 10^3$, мин ⁻¹	$w \times 10^3$, мин ⁻¹	M_n (ГПХ)
1	—	90	13	1.97	0.27	110000
2	0.1	780	37	0.46	0.41	2900
3	0.5	—	—	0.15	0.17	535
4	1.0	—	—	0.12	0.13	290

* В блоке при 60°C с 2×10^{-2} моль/л ДАК в качестве инициатора; w_0 и w – начальная и стационарная приведенные скорости полимеризации.

величины скорости полимеризации w , приведенной к текущей концентрации мономера ($w = w_p/[M]$) и его конверсию η в любой момент времени. Очевидно, что приведенная скорость w тождественна наблюдаемой константе скорости полимеризации и должна быть постоянной в условиях стационарного протекания процесса. Условия и результаты опытов с ММА представлены в табл. 2 и на рис. 2.

В кинетике полимеризации четко прослеживаются два эффекта КПЦ. Первый из них – типичный сдвиг гель-эффекта в сторону больших времен и величин конверсии вплоть до его полного исчезновения при $[I] = 5 \times 10^{-5}$ моль/л. В значительной мере это связано с укорачиванием цепей растущих макрорадикалов, что характерно для

любых видов передачи, но для КПЦ особенно. Второй эффект – сильное замедление реакции в ее стационарной области, которое известно как каталитическое ингибирование [15–17], всегда сопутствующее КПЦ при использовании кобалооксимов [25]. Трактовке этого явления посвящено много работ, единой точки зрения на него пока нет, и для более аргументированных выводов о его природе в данном случае необходим анализ связи между точкой наступления гель-эффекта и конверсией в области малых $[I]$.

В табл. 2 приведены значения M_n полимеров, которые резко уменьшаются с ростом $[I]$, что прямо указывает на наличие КПЦ. Ее эффективность можно оценить, представляя данные в координатах известного уравнения Майо

$$1/P_n = 1/P_n^0 + C_S[S]/[M], \quad (2)$$

в котором P_n и P_n^0 – длина цепи при введении и в отсутствие передатчика S . Такая трансформация показана на рис. 3, откуда получим константу передачи $C_S = 32250$ (коэффициент корреляции 0.995). Полученная величина лежит среди множе-

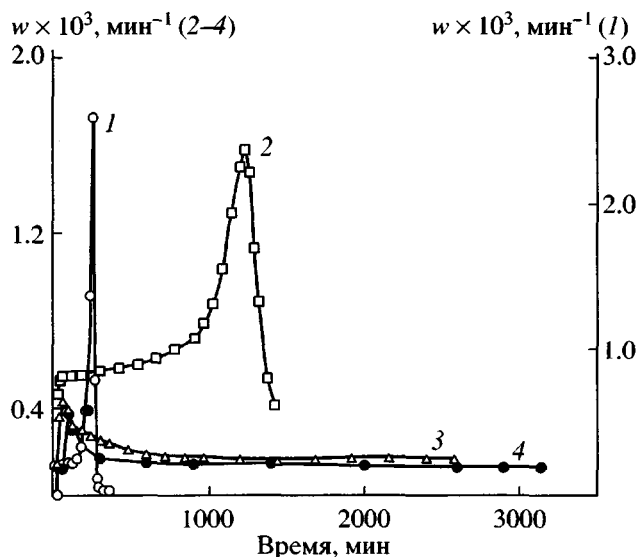


Рис. 2. Изменение приведенной скорости полимеризации ММА во времени в отсутствие добавок соединения I (1) и при его введении в систему в концентрациях 1×10^{-5} (2), 5×10^{-5} (3) и 1×10^{-4} моль/л (4). Условия полимеризации даны в табл. 2.

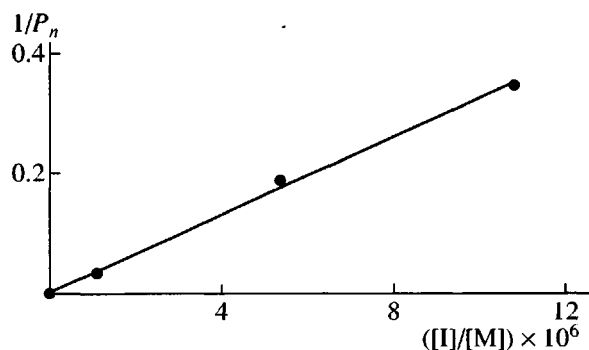


Рис. 3. График Майо в соответствии с уравнением (2) для полимеризации ММА в блоке при 60°C в присутствии катализатора I.

Таблица 3. Условия и результаты полимеризации ГЭМА*

Опыт, №	[ГЭМА], моль/л	[АВК], ммоль/л	([I] : [ГЭМА]) × 10 ⁶	Гель-точка, мин	Конечное состояние
1	2.6	2.2	0	50	Гель
2	2.7	2.2	95	80–90	Гель
3	2.8	2.2	190	140	Гель
4	2.7	2.2	280	>540	Раствор
5	1.3	3.0	140	100**	Гель

* При 60°C в водном растворе в течение 9 ч.

** Отбор пробы для масс-спектрометрии – через 50 мин.

ства имеющихся в литературе данных (см., например, обширную сводку C_5 в обзоре [16]) и указывает на высокую работоспособность катализатора I в случае ММА. Другой показатель этого – высокая кратность использования катализатора, рассчитываемая как мольное отношение ПММА к катализатору I: она лежит в интервале 8500–10000, также согласуясь по порядку величины с известными из литературы значениями.

Можно заключить, таким образом, что соединение I обладает столь же высокой эффективностью в укорачивании цепей при полимеризации ММА, как и более сложные в обращении ввиду их высокой чувствительности к кислороду кобал(2+)оксиды, так что его вполне можно использовать для исследования КПЦ в полимеризации более сложных метакрилатных мономеров.

ГЭМА является первым членом ряда монометакрилатов ПЭГ с единственным этиленоксидным звеном в молекуле. В данном случае он представлял интерес как модель концевой фрагмента всех остальных исследуемых в работе мономеров. Полимеризация ГЭМА осложнена тем, что его полимер не растворим в воде, и через некоторое время система становится гетерогенной. Другая проблема – наличие даже в перегнанном ГЭМА следов бифункциональных примесей, приводящих к образованию сшитых полимеров; полное удаление этих примесей требует весьма трудоемкой процедуры [18].

В табл. 3 даны условия и результаты серии опытов по полимеризации ГЭМА при варьированном соотношении концентраций катализатора и мономера. За состоянием реакционной смеси следили визуально.

Как видно, в большинстве опытов образуются нерастворимые полимеры, имеющие вид белой, непрозрачной массы и занимающие весь объем системы. При переносе образовавшейся массы в метанол, (хороший растворитель для ПГЭМА [18]), она набухает в 2–3 раза, становясь прозрачной и сохраняя цилиндрическую форму реакционного сосуда в течение продолжительного времени. Можно заключить, таким образом, что продукт полимеризации представляет собой типичный гель, образующийся ввиду наличия примесей диметакрилатов. Непрозрачность геля в воде, определяется, как можно полагать, фазовым состоянием системы.

Гель-точка закономерно сдвигается в сторону большего времени с ростом отношения [I] : [ГЭМА] и в конечном итоге вообще исчезает. Наиболее вероятно, что данный факт обусловлен укорачиванием первичных цепей по механизму КПЦ. В опыте 4, где система гомогенна до конца наблюдения, эта длина, видимо, становится короче среднего расстояния между двумя сшивками (иначе говоря, звеньями разветвителя), как это следует из теории трехмерной полимеризации. Действительно, согласно работе [26], критическая конверсия двойных связей в гель-точке p_g и средневетсовая длина первичных полимерных цепей P_w связаны соотношением

$$F_2 p_g (P_w - 1) = 1, \quad (3)$$

где $F_2 = \text{const}$ – мольная доля разветвляющего мономера. Качественно наблюдаемая зависимость согласуется с уравнением (3), хотя пока мы не в состоянии оценить вклад в нее каталитического ингибирования.

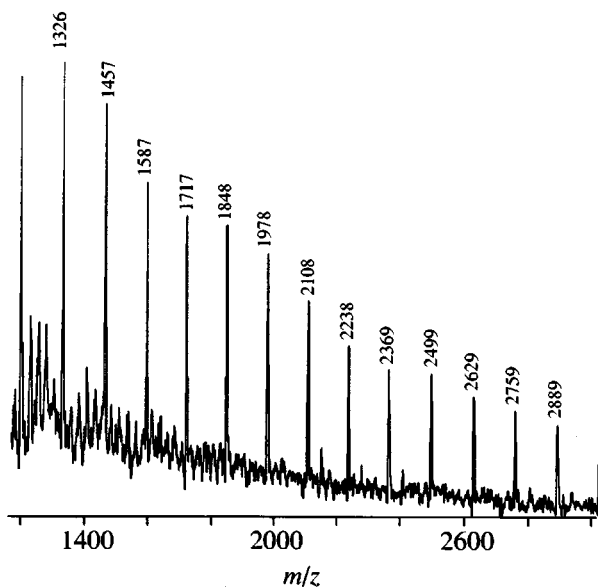


Рис. 4. MALDI TOF масс-спектр поли-ГЭМА, полученного на начальной стадии полимеризации (табл. 3, опыт 5, комментарий в тексте).

В то же время анализ растворимого продукта опыта 4, выделенного методом сублимационной сушки, с помощью масс-спектрометрии MALDI TOF не обнаружил полимерных пиков в области до $m/z = 5000$. Причиной этого, по нашему мнению, может быть вхождение макромономеров ПГЭМА, образующихся на начальной стадии, в полимерный продукт с соответствующим резким нарастанием ММ. Содержание метакрилатных групп в конечном продукте, по данным УФ- и ЯМР-спектроскопии, ничтожно мало.

Для проверки этих соображений в опыте 5 проба полимера была отобрана до точки образования геля (через 50 мин после начала) и проанализирована тем же методом масс-спектрометрии. Ясно видно, что в спектре (рис. 4) доминирует серия пиков полимергомологов ГЭМА с шагом $m/z = 130$ (ММ звена ГЭМА), спадающих по интенсивности, начиная от пентамера ($m/z = 805$) и до границы записи спектра (около 30 звеньев). На рисунке дан центральный фрагмент спектра. Более низкомолекулярная область регистрируется плохо в связи с наложением пиков матрицы и образца.

Тенденция изменения интенсивности сигналов олигомеров ГЭМА с ростом длины в спектре качественно согласуется с экспоненциальным ММР типа Флори. Хотя возможности расчета функ-

ции ММР из масс-спектра не вполне определены [27], отождествляя интенсивности сигналов олигомеров с их числовой долей в суммарном продукте, по нескольким парам пиков можно оценить величину P_n . Такой расчет приводит в среднем к $P_n \approx 8 \pm 2$. Далее, используя уравнение (2) и пренебрегая в нем ввиду малости $1/P_n^0$, оценим величину $C_S = (P_n[\Pi]/[M])^{-1} = (8 \times 140 \times 10^{-6})^{-1} \approx 890$. Немногочисленные литературные данные по КПЦ при полимеризации ГЭМА дают константы передачи 1100 в воде [28] и около 600 в блоке [29]. Важно отметить, что близость всех приведенных величин C_S , полученных с использованием кобальтоксимов как двух-, так и трехвалентного Со, согласуется с существующим механизмом КПЦ.

Абсолютные величины m/z в масс-спектре, к сожалению, не позволяют однозначно решить вопрос о природе концевых групп олигомеров, так как ММ первичного радикала из АВК (126.15) и мономерного звена (130.14) близки по величине, однако расчеты для ненасыщенных в концевых группах олигомеров все же ближе к экспериментальным m/z .

Что касается низких величин C_S , то комментировать их сейчас преждевременно. Возможно все же, что переход в водную фазу является наиболее серьезным обстоятельством, и, например, по данным работы [24], при водно-эмульсионной полимеризации ММА величина C_S также не превышает 900–1000. Авторы работ [24, 28], кстати говоря, придерживаются мнения о частичном гидролизе комплекса I в водной среде, правда в этих случаях речь идет о Со(2+).

МА-ПЭГ 360 в виде коммерчески доступного продукта фирмы "Aldrich" представлялся удобной промежуточной ступенью к высокомолекулярным макромономерам с возможностью применения в характеристике образующихся растворимых полимеров соответствующих методов анализа. В методическом разделе было показано, однако, что этот мономер содержит до 20% диметакрилата, и схема работы с ним была изменена.

Из-за плохой растворимости МА-ПЭГ 360 в воде опыты по его полимеризации проводили в смеси вода–этанол (3:1 по объему) при 60°C и концентрации АВК, равной 0.60–0.76 ммоль/л, и мономера – 7–25 мас. %. В отсутствие добавок катализатора передается полимерный

Таблица 4. Полимеризация метакрилата монометилового эфира ПЭГ 2000*

Опыт, №	$[I] \times 10^4$, моль/л	M_n	R_G , нм	R_H , нм	$[\eta]$, дл/г	P_n	C_S
1	–	1100000	26.7	20.5	0.55	550	–
2	0.93	62200	7.0	5.35	0.12	31	18
3	1.50	48400	6.30	4.80	0.12	24	14

Примечание. R_G – радиус инерции, R_H – гидродинамический радиус, $[\eta]$ – характеристическая вязкость (из данных мультитекторной хроматографии в водном растворе).

* При 60°C в течение 48 ч в водной среде с добавкой 7 об. % этанола; концентрации макромономера 20.0 мас. %, метакрилатных групп 0.051 моль/л; АВК 1.2 ммоль/л.

гель, который не является монолитным. Введение соединения I постепенно изменяет консистенцию продукта, окончательно устраняя гелеобразование при концентрациях 0.04–0.14 мол. % в расчете на мономер. Сравнение этих данных с аналогичными эффектами в полимеризации ГЭМА, где содержание разветвителя существенно меньше, указывает на полуколичественном уровне на более низкую эффективность КПЦ даже в случае короткоцепного макромономера ПЭО. К сожалению, более определенные оценки здесь нереальны.

МА-МПЭГ 2000 синтезирован по специальной методике [19], исключая бифункциональные примеси и, как следствие этого, гелеобразование при полимеризации, в ходе которой образуются растворимые в воде гребнеобразные полимеры; их еще называют цилиндрическими щетками (или bottlebrushes).

Поскольку синтез этого макромономера является довольно трудоемким, были проведены три предварительных опыта, условия и результаты которых даны в табл. 4. Продукты полимеризации растворимы в воде и проанализированы при помощи весьма информативного метода ГПХ с тройным детектированием.

На рис. 5 представлены кривые весовой функции ММР для трех исследованных образцов. Очевиден сдвиг ММР в сторону коротких цепей в связи с действием механизма КПЦ. Среднечисленные величины ММ и оценки из них величин C_S также приведены в табл. 4. Необходимо отметить, что длина цепи этих полимеров равна их ММ, деленной на 2000. Образец 1 в табл. 4 настолько высокомолекулярен, что выходит за границы линейного интервала калибровки, так что

его параметры нельзя использовать в расчетах. В связи с этим первым членом в правой части уравнения (2) просто пренебрегли.

Таким образом, переход к макрономеру с более длинной ПЭО-цепью еще более понижает эффективность механизма КПЦ. Наиболее вероятной причиной данного эффекта является уже упомянутая конкуренция сольватирующих макромолекул ПЭО с хелатной оболочкой $Co(3+)$ в катализаторе и ее дестабилизацией. Гидролитическое расщепление комплекса I в водной среде вряд ли может быть полностью ответственно за снижение C_S . В случае функций ММР значительная убыль катализатора привела бы к их ушире-

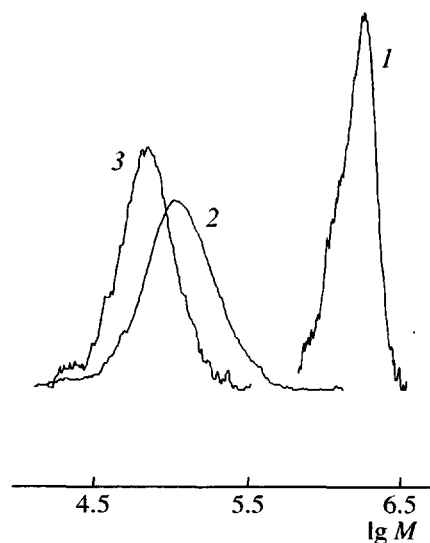


Рис. 5. Кривые ММР продуктов полимеризации МА-МПЭГ 2000. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 4.

Таблица 5. Условия синтеза и свойства гидрогелей, получаемых из бис-макромономера 4000*

Опыт, №	$[\text{I}] \times 10^4$, моль/л	Q_0	G_0 , кПа	Q_e	G_e , кПа	m	τ_G , мин	Золь-фракция, %
1	–	5.7	81.2	9.33	98.2	0.65	15	1.5
2	0.3	5.6	65.9	9.44	83.5	0.76	180	1.7
3	0.6	5.7	62.8	9.43	57.4	–0.35	300	2.0
4	0.9	5.8	66.8	9.44	59.9	–0.38	–	2.2

Примечание. Q_0 и G_0 – степень набухания и модуль упругости в состоянии приготовления геля, Q_e и G_e – то же при его свободном набухании в воде, m – показатель степени в уравнении $G \sim Q^m$, τ_G – время гелеобразования.

* При 60°C в течение 48 ч в водной среде с добавкой этанола (для введения катализатора I); концентрации макромономера 20.0–20.7 мас. %, метакрилатных групп 0.080–0.083 моль/л, АВК 0.73–0.82 ммоль/л.

нию или даже бимодальности, чего явно не наблюдается в эксперименте.

Возможно, что причины уменьшения эффективности КПЦ кроются в самой специфике полимеризации макромономеров ПЭО в водной среде. Известно [30, 31], что рост метакрилатной цепи в этих системах осложнен, во-первых, мицеллярной организацией гидрофобных полимеризуемых групп, во-вторых, стерическими проблемами присоединения макромономера к гребнеобразному макрорадикалу с высокой окружающей плотностью сегментов. По аналогии с работой [24] можно допустить также распределение катализатора I между водной и мицеллярной фазами. Ясно, что диффузионные факторы должны быть в этих обстоятельствах более значительны, чем, например, при классической полимеризации ММА, где КПЦ наиболее эффективна.

Из более детального анализа рис. 5 видно, что с увеличением концентрации катализатора длина цепи полимакрономеров наиболее резко сокращается в области короткоцепного хвоста функции ММР: с 300–350 в опыте 1 до 7–15 в опытах 2 и 3, что привело бы к $C_S \approx 30$ –80. Этот эффект согласуется с известным из литературы значительным ростом C_S в области коротких цепей [32]. Безусловно, механизм КПЦ в случае макрономеров представляет интерес, но выяснение возникающих вопросов потребует более детального анализа самого процесса, особенно образующихся в нем продуктов с использованием люминесцентных зондов (см., например, работы [13, 33, 34]) и, естественно, всех возможностей, предоставляемых мультidetекторной хроматографией.

В табл. 4 дополнительно приведены, в частности, некоторые средние параметры полимакрономеров, которые дает стандартная процедура обработки данных. Радиусы инерции макромолекул R_G и характеристические вязкости $[\eta]$ являются богатым источником информации о размере и конформации цепей разветвленных полимеров, однако мы не хотели бы касаться этих аспектов в данной статье. Все же отметим, что полученные нами корреляции R_G и $[\eta]$ с ММ (для продуктов опытов 2 и 3 в табл. 4) указывают на их более компактную форму в водной среде, чем у сходных по природе bottlebrushes, хотя и с основной ПС-цепью [34].

Бис-макрономер ПЭО 4000 при полимеризации приводит к гидрогелям, которые в конечном итоге были главным предметом интереса в настоящей работе. Содержание диметакрилата в исходном макрономере P_2 может быть оценено из средней функциональности f_n на основе простой статистики реакции метакрилирования (как, например, в нашей работе [5]), и в данном случае $P_2 = (f_n/2)^2 \approx 0.65$. С точки зрения уравнения (3) этого достаточно для образования геля даже при недостижимо коротких первичных цепях, и мы не рассчитывали наблюдать здесь эффекты исключения гелеобразования, подобные тем, что обнаружены при полимеризации ГЭМА или МА-ПЭГ 360.

Для анализа возможностей КПЦ в регулировании структуры полимерных сеток, образующихся путем радикальной полимеризации метакрилатных бис-макрономеров ПЭО в водной среде, была проведена небольшая серия опытов, результаты которых представлены в табл. 5.

Обращает на себя внимание уже отмеченный сдвиг геле-точки в сторону больших времен, который является совокупным эффектом КПЦ и каталитического ингибирования. Разделить их вклады в данном случае было бы наиболее удобно, если измерить конверсию метакрилатных групп в геле-точке. Однако в случае макромономеров вполне традиционная задача разделения продукта на сшитую и растворимую фракции корректно не решается, а определению общей конверсии в точке гелеобразования по полосе поглощения метакрилатных групп в УФ-спектре мешает рассеяние частиц геля. В данных табл. 5 важно отметить низкое, практически пренебрежимое содержание золь-фракции в конечном продукте, что указывает на полное вхождение макромономера в сетку. Видно также, что исходная, (т.е. в состоянии приготовления) и равновесная степени набухания гелей слабо чувствительны к введению катализатора I, на основании чего, хотя и косвенно, можно исключить сколько-нибудь серьезное влияние каталитического ингибирования на структуру конечных гидрогелей.

Иначе выглядит поведение модуля упругости, который в двух первых опытах растет, тогда как в двух других – падает с повышением степени набухания. Более наглядно это явление демонстрируют типичные диаграммы $G-Q$, приведенные на рис. 6. Как видно, в отсутствие и при низких концентрациях катализатора I они аномальны, поскольку модуль резко растет с набуханием, тогда как выше некоторой “критической” концентрации согласуются с классическим выражением для модуля сеток с “гауссовой” упругостью цепей [35]

$$G = RTn_c\phi_0(\phi/\phi_0)^{1/3} = RTn_c\phi_0^{2/3}Q^{-1/3}, \quad (4)$$

где n_c – концентрация эластически активных цепей в “сухой” сетке, а ϕ_0 и $\phi = Q^{-1}$ – объемные доли полимера в геле в состоянии получения и при равновесии соответственно. Показатели степени m для этих корреляций даны в табл. 5.

Ранее [12] такие аномалии были описаны и интерпретированы как результат сильного растяжения цепей рассматриваемого типа сеток уже в исходном состоянии из-за концентрации большого числа их концов в метакрилатных узлах высокой функциональности. В качестве аналогии рассматривали растяжение цепей в полимер-

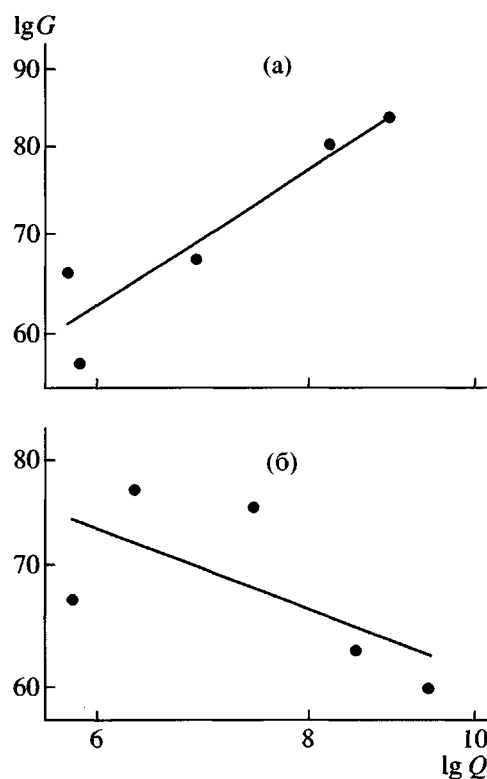


Рис. 6. Билогарифмические корреляции модуля упругости G и степени равновесного набухания Q гидрогелей, полученных полимеризацией бис-макромономера ПЭО 4000: а – опыт 2, б – опыт 4 (табл. 5).

ных звездах, а доводом в пользу такой трактовки служило, в частности, исчезновение аномалии функции $G-Q$ при переходе к сеткам из макромономеров с более длинными цепями, меньшая часть которых попадает в сферу “возмущающего” действия узла.

Приведенные в табл. 5 и на рис. 6 данные качественно согласуются с этой физической логикой: уменьшение длины (иначе говоря, функциональности) метакрилатных узлов сетки по механизму КПЦ снижают конформационные ограничения для межузловых цепей ПЭО, которые деформируются как гауссовы клубки. Именно этого эффекта мы ожидали от введения катализатора передачи в систему, хотя и он является лишь дополнительным полуколичественным доводом в пользу справедливости такого подхода.

Классическое упругое поведение образцов 3 и 4 (табл. 5) позволяет воспользоваться уравнением (4) для оценки плотности сетки в гидрогелях, обычно характеризуемой величиной n_c . Эти

величины для сетки в состоянии приготовления даны ниже.

Номер опыта из табл. 5	1	3	4
n_c^0 (из G_0)	3.3×10^{-5}	2.5×10^{-5}	2.7×10^{-5}
n_c^0 (из G_e)	4.7×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.8×10^{-5}

В расчете n_c^0 из величины G_0 принято, что $\phi/\phi_0 = Q_0/Q = 1$, тогда как при расчете из G_e использовано отношение $(\phi/\phi_0)^{1/3} = (Q_0/Q)^{1/3} = 0.84-0.85$, найденное из данных табл. 5. Как видно, все величины n_c^0 для образцов с гауссовой упругостью близки между собой, существенно отличаясь от данных опыта 1, к которым уравнение (4) неприменимо.

В то же время число эластически активных цепей можно оценить из характеристик реакционной смеси, в которой таковыми являются лишь цепи диметакрилатов, входящие своими концами в два разных узла. Очевидно в таком случае, что

$$n_c^0 = C_n P_2 / M_n = 0.2 \times 0.65 / 4000 = 3.2 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3,$$

где C_n – концентрация полимера (г/см^3), P_2 – доля диметакрилата (см. выше), M_n – ММ макромономера. Полученная величина близка к экспериментальным, что еще раз подтверждает количественное вхождение полимеризуемого материала в сетку. Какие-либо более глубокие комментарии к этому сопоставлению были бы спекуляцией, поскольку в анализе модуля не учитывается по меньшей мере возможность циклизации, роль свободных концов цепей, а также характер деформации сетки (аффинный или фантомный).

Если же вернуться к модели узлов, то в последнее время из экспериментов [34, 36] и компьютерного моделирования [37] становится все более ясным, что с ростом длины основной цепи гребнеобразных макромолекул они принимают все более вытянутые конформации. Условная граница между этими и более компактными (“звездообразными”) состояниями лежит в области, где длины основной и боковой цепей гребня соизмеримы. Именно на такой модели базируется более современная трактовка упругих свойств рассматриваемых сеток [38]. Исходя из того, что переход между двумя типами упругого поведения в табл. 4

лежит при $[I]:[M] \approx 5 \times 10^{-4}$, и отождествляя длину узловой цепи с $P_n \approx 10^2$ для цепи ПЭО в бис-макромономере, получим $C_S \approx 20$. Так что в рамках этой модели КПЦ при полимеризации бис-макромономера, образующего сетку, и МА-МПЭГ 2000, приводящего к растворимым гребнеобразным полимерам, протекает с близкой, но весьма невысокой эффективностью, причина которой еще требует анализа.

В заключение хотелось бы подчеркнуть, что еще большее укорачивание метакрилатных узлов сетки с помощью КПЦ возможно, однако потребует существенно более высоких концентраций катализатора. В синтезированных таким способом гидрогелях ПЭО-цепи сетки перераспределяются по большему числу узлов с низкой функциональностью. Естественно, что при этом могут измениться амфифильный баланс гидрогелей, размер ячеек набухшей сетки, ее транспортные свойства по отношению к разным по природе и размеру частицам, что представляет интерес в дизайне разного рода сенсорных, выделительных и других подобных систем, базирующихся на гидрогелях.

В заключение авторы выражают благодарность Г.А. Никифорову за ценные консультации по синтезу катализатора и Н.В. Ярыгиной за участие в экспериментах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ito K. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 142. P. 129.
2. Lowman A.M., Peppas N.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4959.
3. Lutz P. // Macromol. Symp. 2001. V. 164. P. 277.
4. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 1998. V. 128. P. 155; 2001. V. 174. P. 373.
5. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
6. Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1647.
7. Carrot G., Schmitt B., Lutz P. // Polym. Bull. 1998. V. 40. № 4. P. 181.

8. Ракова Г.В., Лагутина М.А., Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 872.
9. Лагутина М.А., Ракова Г.В., Ярыгина Н.В., Дубровский С.А., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1295.
10. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
11. Bell C.L., Peppas N.A. // J. Control. Release. 1996. V. 39. № 2. P. 201.
12. Дубровский С.А., Ракова Г.В., Лагутина М.А., Антощенко Н.В., Васильев В.В., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 527.
13. Ракова Г.В., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 3. С. 498.
14. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
15. Gridnev A.A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
16. Смирнов Б.Р., Бельговский И.М., Пономарев Г.В., Марченко А.П., Ениколопан Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. № 1. С. 127.
17. Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопан Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 1042.
18. Fort R.J., Polyzoidis T.M. // Eur. Polym. J. 1976. V. 12. № 9. P. 685.
19. Казанский К.С., Lapienis G., Кузнецова В.И., Пахомова Л.К., Еврешинов В.В., Penczek S. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 915.
20. Schrauzer G., Windgassen R. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 16. P. 3738.
21. Schrauzer G., Windgassen R. // J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 9. P. 1999.
22. Dubrovskii S.A., Rakova G.V., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 8075.
23. Gridnev A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 10. P. 1753.
24. Suddaby K.G., Haddleton D.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8083.
25. Гриднев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2153.
26. Ulbrich K., Ilavsky M., Dusek K., Kopeček J. // Eur. Polym. J. 1977. V. 13. № 7. P. 579.
27. Bahr U., Deppe A., Karas M., Hillenkamp F. // Anal. Chem. 1992. V. 64. № 22. P. 2866.
28. Haddleton D.M., Depaquis E., Kelly E.J., Kukulj D., Morsley S.R., Bon S.A.F., Eason M.D., Steward A.G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 14. P. 2378.
29. Biasutti J.D., Roberts G.E., Lucien F.P., Heuts J.P.A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 3. P. 429.
30. Ito K., Tanaka K., Tanaka H., Imai G., Kawaguchi S., Itsumo S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2348.
31. Nomura E., Ito K., Kajiwara A., Kamashi M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 10. P. 2811.
32. Burczyk A.F., O'Driscoll K.F., Rempel G.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 3255.
33. Kawaguchi S., Yekta A., Duhamel J., Winnik M.A., Ito K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 32. P. 7891.
34. Kawaguchi S., Akaike K., Zhang Z.-M., Matsumoto H., Ito K. // Polym. J. 1998. V. 30. № 12. P. 1004.
35. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
36. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1534.
37. Khalatur P.G., Shirvanyan D.G., Starovoitova N.Yu., Khokhlov A.R. // Macromol. Theory Simul. 2000. V. 9. № 3. P. 141.
38. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.

Free-Radical Polymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers with Catalytic Chain Transfer in Aqueous Solutions

K. S. Kazanskii*, G. V. Rakova*, S. I. Kozlov*, E. V. Stegno*, and G. Lapienis**

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

***Center of Molecular and Macromolecular Studies,
Polish Academy of Sciences,
Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland*

Abstract—Catalytic chain-transfer effects are considered for the free-radical polymerization of PEO mono- and bis(macromonomers) with terminal methacrylate groups at 60°C in aqueous solutions using 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) as an initiator. 2-Hydroxyethyl methacrylate (the active chain end model) and mono- ($M = 360$ and 2000) and bis(methacrylates) of PEO ($M = 4000$) are used as monomers, and a specially synthesized bis(boron difluorodimethylglyoximate)isopropylpyridinato cobaltate(3+) (I) is employed as a chain-transfer catalyst. The testing of compound I in the polymerization of methyl methacrylate leads to a typical Mayo plot with the chain-transfer constant $C_S = 3.2 \times 10^4$ and gives rise to a complete suppression of the Trommsdorf effect even at $[I] = 5 \times 10^{-5}$ mol/l. According to mass spectrometry, the polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate in water at $[I] = 1.8 \times 10^{-4}$ mol/l yields oligomers with a mean chain length of nearly 10; however, the value of C_S decreases to 900. An even sharper reduction in C_S (down to ~15–20) is observed in the case of PEO 2000 monomethacrylate. Presumably, water (as a solvent) and solvating chains of PEO destabilize the chelate shell of Co^{3+} , thereby decreasing the efficiency of the catalyst. Crosslinked PEOs prepared from PEO 4000 bis(methacrylate) without any additives and in the presence of small amounts of catalyst I feature different kinds of elastic behavior: abnormal (non-Gaussian) without additives and classical (Gaussian) if appreciable amounts of I (up to 9×10^{-5} mol/l) are added. According to the present-day theory, this difference suggests a reduction in functionality, in other words, in the chain length of network junctions whose role is played by methacrylate chains.