

УДК 541(64+515):542.952

## СПЕЦИФИКА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МАКРОМОНОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА<sup>1</sup>

© 2005 г. С. И. Козлов\*, Г. В. Ракова\*, Г. Lapienis\*\*, К. С. Казанский\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова  
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 29.12.2004 г.  
Принята в печать 17.05.2005 г.

Исследовано влияние компонентов реакционной системы на эффективность замещенного борфторированного изопропилпиридинатокобалоксима как катализатора передачи цепи при радикальной полимеризации метакрилатных макромономеров ПЭО в водной среде. При инициировании 4,4'-азобис-4-циановалериановой кислотой переход к нейтральной буферной среде усиливает эффект передачи цепи: кривые MMP гребнеобразных растворимых полимеров смещаются в сторону более коротких цепей, а негауссовость полимерных сеток исчезает при меньших концентрациях катализатора. Предполагается, что это обусловлено частичным гидролизом и потерей активности катализатора передачи в кислой среде. Аналогичные и более значительные изменения в упругом поведении сеток обнаружены при фотополимеризации с 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном в качестве инициатора. В обоих случаях снижаются также величины модуля упругости как формальной меры плотности сшивания сеток. Для выяснения возможной конкуренции цепей ПЭО с хелатной оболочкой иона Со проведена полимеризация метилметакрилата в блоке с добавками олигомерного ПЭО, в результате которой образуется ПММА с более длинными цепями, чем в отсутствие добавок, и в ряде случаев с бимодальным MMP. Можно полагать, что оба обнаруженных эффекта частично ответственны за низкую эффективность каталитической передачи цепи в указанных системах из-за снижения концентрации и (или) нарушения структуры кобалоксима.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез полимерных гидрогелей с использованием радикальной полимеризации в водных средах является наиболее рациональным подходом к созданию этих перспективных в практическом отношении материалов. Методы радикальной полимеризации наиболее важных мономеров, образующих гидрогели, давно и основательно разработаны [1]. В меньшей мере это относится к олигомерам и макромономерам, которые удобны в качестве промежуточных продуктов в синтезе гидрогелей. Лучшим примером является такой популярный полимер, как ПЭО, который может

быть вовлечен в сферу радикальной полимеризации только в виде макромолекул с полимеризуемыми концевыми группами. Преимущества и достижения этого подхода рассмотрены в недавних обзорных публикациях [2–4].

Большинство задач, возникающих в синтезе гелей ПЭО и родственных им гребнеобразных макромолекул из макромономеров разной функциональности, вполне успешно решаются средствами традиционной радикальной полимеризации. В то же время дизайн полимеров различной архитектуры, включающих цепи ПЭО, требует привлечения более современных методов. Среди них наиболее практически развиты радикальная полимеризация с каталитической передачей цепи [5] и с переносом атома [6], допускающие более четкий контроль длины и однородности по длине

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

E-mail: gels@chph.ras.ru (Козлов Сергей Иванович).

цепи в образующихся продуктах. Эти процессы уже апробированы применительно к ПЭО [7, 8].

Недавно опубликованная нами работа [9] преследовала цель выяснить, в какой мере макромономерный подход в химии ПЭО совместим с катализитической передачей цепи. Главным итогом этой работы оказалось резкое снижение константы передачи цепи  $C_s$  при переходе от родственных метакрилатных мономеров к макромономерам с  $M = (2-4) \times 10^3$ . Среди причин, способных вносить вклад в такое снижение, можно выделить гидролитическую нестабильность катализитического комплекса и его координацию с цепями ПЭО, склонными к взаимодействию с ионами металлов. В настоящей работе мы попытались оценить роль этих факторов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные вещества*

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

Метакрилат монометилового эфира ПЭГ (МА МПЭГ, "Aldrich",  $M = 2080$ , 50%-ный водный раствор) имел функциональность по метакрилатным группам, равную 0.95 и 0.98 соответственно по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и УФ-спектров. Он практически однороден по функциональности, поскольку в масс-спектре MALDI TOF присутствует только серия пиков с  $m/z = 123 + 44n$ , относящаяся к основному веществу: первое слагаемое в формуле отвечает суммарной ММ концевых групп и иона  $\text{Na}^+$ , второе – вкладу  $n$  звеньев ПЭО цепи. Например, пики с максимальной интенсивностью имели  $m/z = 1974, 2018$  и  $2062$ . Незначительная (не более 3.5 мол. %) примесная серия пиков отвечает нефункционализированному монометиловому эфиру ПЭГ.

Бисмакромономер ПЭО с метакрилатными концевыми группами получали, как и ранее [10], реакцией концевых ОН-групп ПЭГ ("Loba Chemie",  $M = 4000$ ) с метакрилоилхлоридом. По данным УФ-спектрофотометрии его функциональность составляла около 1.6. Наряду с бифункциональными цепями бисмакромономер содержал также монометакрилаты (не более 30%) и неидентифицируемые количества исходного ПЭГ.

4,4'-Азо-бис-4-циановалериановую кислоту (АВК, "Aldrich", 75% основного вещества в смеси с водой) и 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (ДМФ, "Aldrich") использовали соответственно как водорастворимые инициатор и фотоинициатор. Полимеризацию MMA в блоке инициировали с помощью ДАК ("Merck"). Инициаторы не подвергали дополнительной очистке.

Борфортированный изопропилпиридинатокобалоксим LCo(III), являющийся катализатором передачи цепи, был синтезирован нами на основе ранее описанной методики и полностью охарактеризован [9].

В качестве компонентов буфера использовали  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в концентрациях по 0.025 моль/л.

### *Полимеризация*

MMA полимеризовали при  $60^\circ\text{C}$  в блоке с добавками монометилового эфира ПЭГ (МПЭГ, "Aldrich",  $M = 750$ ) в запаянных в вакууме ампулах в течение 19 ч.

Полимеризацию макромономеров с АВК как инициатором проводили в герметичных реакционных сосудах различной формы (ампулы, цилиндрический реактор) при  $60^\circ\text{C}$  в водной среде с небольшим содержанием этанола, необходимого для дозировки LCo(III). Детали подготовки реакционных систем и формирования образцов гелей описаны в работе [9]. Этим методом получали растворимые гребнеобразные и набухающие сетчатые полимеры, используя соответственно МА МПЭГ и бисмакромономер ПЭО. В конечной форме образцы гелей представляли собой шайбы диаметром 1.3 и толщиной около 1 см.

Для фотоинициированной радикальной полимеризации бисмакромономера ПЭО с ДМФ в качестве инициатора использовали разъемную кювету с кварцевыми окошками, полностью герметичную во время реакции. К предварительно приготовленному в среде аргона раствору макромономера добавляли необходимое количество ДМФ и LCo(III) в виде растворов в этаноле, реакционную смесь деаэрировали и вводили в кювету в токе аргона.

Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления ПРК-120. Кювету помещали на расстоянии около 10 см от лампы пер-

пендикулярно пучку света, поворачивая ее на  $180^{\circ}$  через каждые 20–30 мин для равномерности облучения. Гель-точку фиксировали визуально с помощью введенного в кювету стеклянного шарика. Полимеризацию проводили при комнатной температуре без термостатирования. Полученные гели имели форму дисков диаметром 2 и толщиной около 0.7 см.

После опытов реакционные сосуды вскрывали и извлекали раствор или гель образовавшегося полимера. Растворимые полимеры выделяли сублимационной сушкой после ультрафильтрации раствора в перемешиваемой ячейке “Amicon” с мембраной 1 кДа.

#### *Методы характеристики мономеров и продуктов полимеризации*

В случае макромономеров и растворимых полимеров использовали методы масс-спектрометрии, УФ-спектрофотометрии и жидкостной хроматографии.

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

MMP образующегося ПММА анализировали 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 мультидетекторной хроматографии полимакромономеров использовали систему LKB 2150 с колонками 30, 100 и 1000 Å, рефрактометрическим детектором LDC и двойным детектором “Viscotek T60A”, сочетающим в себе прямоугловое рассеяние лазерного света 670 нм с дифференциальным вискозиметром. Элюентом служила вода, а калибровочными стандартами – образцы ПЭГ. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора.

Гидрогели характеризовали величинами равновесной степени набухания  $Q$  и модуля упругости  $G$  образцов в различных средах, а также содержанием золь-фракции. Набухание измеряли весовым методом, модули упругости – методом пенетрации сферы (по вдавливанию металличес-

кого шарика в набухший гель), долю растворимой фракции – по убыли массы образца после многодневного набухания и последующего высушивания. В ряде случаев конверсию метакрилатных групп после опыта оценивали по разности между их исходной концентрацией и содержанием в воде, в которой образец длительно выдерживали в состоянии свободного набухания; концентрацию измеряли спектрофотометрически при 210 нм [10].

Для получения функций  $G(Q)$ , являющихся критериальными в данной работе, измерения проводили в нескольких равновесных состояниях, помещая образцы гелей в растворы ПЭГ ( $M = 35000$ ) варьируемой концентрации и, следовательно, осмотического давления. Для указанных размеров образцов новое состояние равновесия достигалось за 10–12 суток.

Более детальное описание используемых методов и расчетов дано в работах [9–11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная полимеризация макромономеров стала в последние годы доминирующим методом в синтезе сетчатых и гребнеобразных ПЭО. В случае метакрилатных концевых групп образующиеся полимеры содержат основную полиметакрилатную цепь с боковыми цепями ПЭО. Длина первых определяется условиями и особенностями радикальной полимеризации макромономера, тогда как длина вторых, практически монодисперсных, заложена в его синтезе. В сетках цепи первого типа играют роль узлов, соединенных цепями ПЭО прореагированного обеими группами диметакрилата ПЭО, хотя в их структуре должны присутствовать также “висящие” цепи и петли [12].

Каталитическая передача цепи как путь к наиболее коротким цепям, достижимым при радикальной полимеризации метакрилатов, был использован в нашей недавней работе [9] в попытке создать метод сборки сеток из макромономеров с низкой и как бы “перестраиваемой” функциональностью узлов. Как отмечено выше, ситуация оказалась отнюдь не простой из-за низкой эффективности каталитической передачи цепи при синтезе сеток с длинными ПЭО-цепями. В настоящей работе мы пытаемся выяснить, какие фак-

**Таблица 1.** Условия синтеза и свойства гидрогелей, получаемых из бисмакромономера ПЭГ 4000\*

Опыт, №	$[LCo(III)] \times 10^4$ , моль/л	$Q_e$ , мл/мл	$G_e$ , кПа	$m$	$\tau_G$ , мин	Конверсия, %	Золь-фракция, %
1	—	9.33	98.2	0.65	15	—	1.5
2	0.6	9.43	57.4	-0.35	300	—	2.0
3	0.9	9.44	59.9	-0.38	—	—	2.2
4	—	8.6	106.1	0.18	30	98	5.6
5	0.3	10.0	69.6	-0.07	80	95	11
6	0.6	12.8	38.3	-0.2	110	84	21

Примечание.  $Q_e$  и  $G_e$  – степень набухания и модуль упругости геля при свободном набухании в воде,  $m$  – показатель степени в уравнении  $G \sim Q^m$ ,  $\tau_G$  – время гелеобразования. Степень набухания геля в состоянии приготовления  $Q_0$  лежит в интервале 5.7–6.3 мл/мл.

\* При 60°C в течение 48 ч с АВК (0.76–0.8 ммоль/л) в качестве инициатора в воде (опыты 1–3, данные из работы [9]) и 0.05 М фосфатном буферном растворе (опыты 4–6) с добавкой этанола (для введения катализатора); концентрация макромономера 19–21 мас. %.

торы могут быть ответственны за это снижение и в какой мере каталитическая передача цепи целесообразна как метод контроля структуры такого рода сеток.

#### Роль кислотности среды при вещественном инициировании

АВК как водорастворимый азотнициатор наиболее широко применяется в работах по полимеризации с каталитической передачей цепи. Константа диссоциации АВК нам не известна, однако если воспользоваться  $K_D = 1.7 \times 10^{-5}$  моль/л для изовалериановой кислоты как близкого аналога, то при используемых концентрациях (около  $10^{-3}$  моль/л) это создаст  $pH \approx 3.7$ . Другим источником кислотности среды может быть сам макромономер, содержащий небольшие примеси продуктов гидролиза метакрилоилхлорида, что обычно дает  $pH$  не выше 5.

Имеются указания на гидролиз кобалоксимов при полимеризации в водных средах, особенно при низких  $pH$  [13, 14], и по этой причине их иногда вводят в систему в ходе процесса. То же самое касается и наиболее устойчивых борфортированных кобалоксимов. Хотя в связи с мицеллярным состоянием макромономеров ПЭО их полимеризация в воде протекает аномально быстро [2, 15], гидролиз катализатора и в данном случае может снижать эффекты каталитической передачи цепи.

Для выяснения влияния кислотности среды на эффективность каталитической передачи цепи мы провели полимеризацию макромономеров ПЭО в воде и 0.05 М фосфатном буфере.

Полимеризация бисмакромономера в условиях опытов (табл. 1) приводит к сеткам. В качестве критерия состояния и структуры этих сеток ранее [16] был выбран характер функции  $G(Q)$ , точнее показатель степени  $m$  в уравнении

$$G \sim Q^m, \quad (1)$$

с помощью которого принято описывать такого рода зависимости, относящиеся к разным равновесным состояниям геля. Знак и величина  $m$  в исследуемых системах широко варьировались в зависимости от ММ исходного макромономера и условий полимеризации. Анализ этого явления привел к модели сетки с макромолекулярными узлами высокой функциональности и межузловыми цепями, растянутыми из-за топологических ограничений, как в цилиндрических или сферических щетках [16, 17]. По мере снижения длины узловой цепи или удлинения цепи макромономера (иначе говоря, цепей сетки) упругое поведение стремилось к классическому с  $m = -1/3$ .

На рис. 1 в билогарифмических координатах представлены зависимости  $G(Q)$  для образцов, полученных полимеризацией в буферном растворе. Как видно, с ростом концентрации  $LCo(III)$  наклон прямых изменяется по знаку и величине, указывая в рамках модели на укорачивание узловых цепей, причем это происходит при относительно меньших концентрациях  $LCo(III)$ , чем в воде. Соответствующие значения  $m$  даны в табл. 1. Качественно приведенный факт указывает на рост эффективности каталитической передачи цепи при нейтрализации АВК как кислоты буферным раствором. К сожалению, более количе-

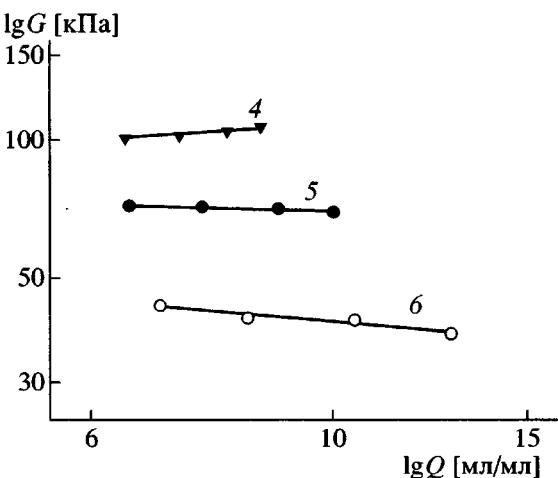


Рис. 1. Биолографические зависимости модуля упругости от степени набухания гидрогелей, полученных полимеризацией бисметакрилата ПЭГ 4000 в нейтральной буферной среде. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

ственний подход к анализу функций  $G(Q)$  вряд ли правомерен, учитывая погрешности всех измерений.

В табл. 1 обращает на себя внимание более существенное падение модуля упругости гелей в состоянии свободного набухания с ростом концентрации кобалоксима при полимеризации в нейтральном буфере. Формально, в рамках классического подхода к модулю сдвига [18], это означает снижение плотности сшивания сетки, выражаемой концентрацией эластически активных цепей  $n_c^0$  в состоянии получения. Действительно, в опыте 6 (табл. 1) найденная величина  $n_c^0$  вдвое ниже заложенной в синтезе (см., например, аналогичные оценки в работе [9]). Никакого иного смысла такие оценки, однако, не имеют и удобны лишь для сопоставления величин  $G$  в более по-

нятных для синтетика терминах. Из работы [12] по моделированию этого типа сеток методом Монте-Карло ясно, что в них велика доля ПЭО-цепей, остающихся “висячими” или образующими циклы.

Из данных табл. 1 можно заключить только, что незавершенность сетки в условиях более интенсивной катализитической передачи цепи растет с увеличением концентрации LCo(III). При еще более высоких концентрациях образуются низкомодульные гели, анализ которых имеющимися у нас средствами невозможен. Укорачивание узловых цепей по механизму катализитической передачи цепи – одна из возможных причин такого явления.

Параллельно с синтезом сеток из бисмакромономера были проведены опыты по полимеризации монофункционального коммерческого МА МПЭГ, которая приводит к гребнеобразным растворимым продуктам. Прямые аналогии между этими сериями вряд ли допустимы, однако анализ растворимых полимеров дает все же более строгую информацию. Условия проведения и результаты опытов приведены в табл. 2.

Как следует из полученных данных, в воде и в буферном растворе имеет место закономерное снижение средних ММ, но во втором случае оно более резко выражено. Это же иллюстрирует рис. 2, где представлены функции ММР указанных полимеров: при равных концентрациях LCo(III) при полимеризации в буферном растворе они сдвинуты в сторону коротких цепей и приближаются к более типичной для катализитической передачи цепи полидисперсности. Большая ширина ММР при полимеризации в водных растворах может быть следствием того, что она протекает при

Таблица 2. Полимеризация метакрилата монометилового эфира ПЭГ 2080\*

Опыт, №	[LCo(III)] × 10 <sup>4</sup> , моль/л	$M_n$	$M_w/M_n$	$P_n$	$R_G$ , нм	$[\eta]$ , дл/г	$\alpha$
1	–	462000	5.9	220	29.7	0.23	0.60
2	0.9	242000	4.3	115	18.5	0.17	0.48
3	1.54	143000	4.0	70	13.9	0.15	0.41
4	0.98	122000	4.0	60	12.6	0.14	0.35
5	1.55	62000	2.2	30	7.8	0.11	0.26

Примечание.  $R_G$  – радиус инерции,  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $\alpha$  – показатель в уравнении Марка–Куна–Хувинка (из данных мультидетекторной хроматографии в водном растворе).

\* При 60°C в течение 48 ч в водной среде (опыты 1–3) и в 0.05 М фосфатном буферном растворе (опыты 4, 5) с добавкой 7 об. % этианола; концентрация макромономера 8.2–9.4 мас. %, метакрилатных групп 0.048–0.055 моль/л; АВК 1.3–1.5 ммоль/л.

постепенно снижающейся из-за гидролиза концентрации кобалоксима, т.е. с относительным возрастанием длины цепи в конце процесса. При использовании среднечисленной длины цепи оценки дают  $C_s \approx 8-10$  в буферном растворе. Расхождение с прежними данными ( $C_s = 14-18$  [9]) может быть приписано все же влиянию неконтролируемых бифункциональных примесей в макромономере, приводящих к ветвлению цепей.

С молекулярно-массовыми данными в этих сериях полимеров коррелируют и гидродинамические. Так, закономерно снижаются с длиной цепи радиусы инерции макромолекул  $R_g$  и величины характеристической вязкости  $[\eta]$ , тогда как уменьшение показателя  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хувинка указывает на стремление короткоцепных щеток к более компактной, сфероподобной упаковке, хотя данные компьютерного моделирования и для таких коротких цепей предсказывают вытянутую конформацию [12].

#### *Полимеризация при фотоиницировании*

Фотоиницирование выбрано главным образом с целью вообще исключить АВК как кислоту из полимеризационной системы. На основании данных работы [19] ДМФ использовали в минимальной концентрации, хотя фотополимеризация в выбранных условиях возможна и в его отсутствие. Известно также, что при полимеризации стирола [20] свет оказывает прямое влияние на катализитическую передачу цепи, снижая вклад ковалентного связывания комплекса Co(II) с макrorадикалами, хотя этот фактор почти не влияет на полимеризацию метакрилатов.

Так или иначе, мы провели предварительную серию опытов по фотополимеризации бисмакромономера ПЭО 4000, результаты которой приведены в табл. 3. Самый общий взгляд на приведенные данные обнаруживает изменения характеристик гидрогелей при введении LCo(III), более значительные, чем при вещественном инициировании даже в буферном растворе.

Прежде всего обращает на себя внимание резкое снижение величины  $m$  как меры состояния цепей сетки: уже при концентрации кобалоксима около  $10^{-5}$  моль/л  $m$  становится отрицательной.

Если воспользоваться данным фактом для такой же оценки  $C_s$ , как в работе [9], то эта величи-

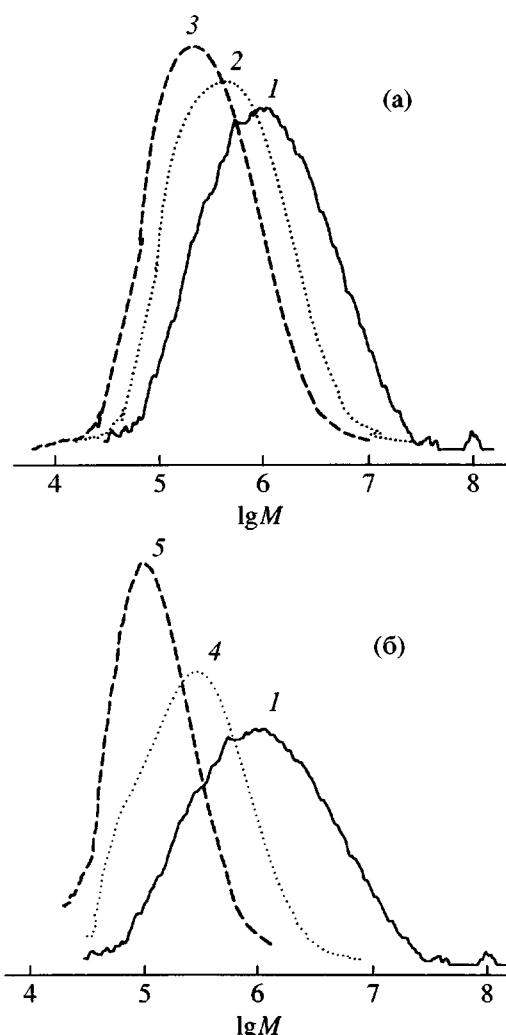


Рис. 2. Кривые MMP растворимых продуктов полимеризации МА МПЭГ в воде (а) и буфере (б) при вариации концентрации кобалоксима. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 2.

на приближается к 80–90. Можно предположить, что наряду с исключением в данном случае распада кобалоксима имеет место какое-то прямое воздействие света на катализитическую передачу цепи.

Иллюстрацией изменения модуля с набуханием является рис. 3. Отметим, что в данном случае погрешность в получении диаграммы  $G(Q)$  больше обычной, когда происходит усреднение данных для нескольких образцов, синтезированных в одном и том же опыте; в фотополимеризации каждый опыт дает один образец, помещаемый после достижения свободного набухания для десвellinga последовательно в растворы ПЭГ с разным осмотическим давлением.

**Таблица 3.** Условия синтеза и свойства гидрогелей, получаемых из бисмакромономера ПЭГ 4000 радикальной фотоинициируемой полимеризацией\*

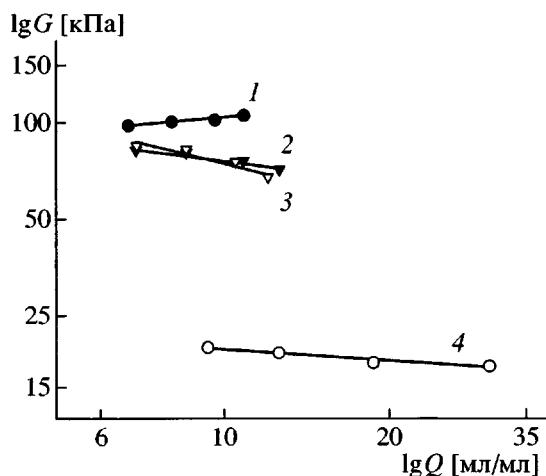
Опыт, №	$[LCo(III)] \times 10^4$ , моль/л	$Q_e$ , мл/мл	$G_e$ , кПа	$m$	$\tau_G$ , мин	Время облучения, ч	Конверсия, %	Золь-фракция, %
1	—	10.9	104.3	0.13	2	1.5	98.5	2.3
2	0.1	12.6	71.2	-0.24	5	3.0	97	3.7
3	0.2	12.1	66.8	-0.44	9	3.2	97.5	2.6
4	0.3	30.0	17.4	-0.12	12	3.5	82	31.4

Примечание.  $Q_e$  и  $G_e$  – степень набухания и модуль упругости геля при свободном набухании в воде,  $m$  – показатель степени в уравнении  $G \sim Q^m$ ,  $\tau_G$  – время гелеобразования. Степень набухания геля в состоянии приготовления  $Q_0$  лежит в интервале 5.7–5.9 мл/мл.

\* При комнатной температуре в водной среде с добавкой этанола (для введения катализатора и фотоинициатора); концентрация макромономера 20.7–21.7 мас. %, метакрилатных групп 0.080–0.083 моль/л, фотоинициатора 2.8 ммоль/л.

Резкое падение модуля геля в набухшем состоянии с ростом концентрации кобалоксима (табл. 3, рис. 3) в сочетании с данными для полимеризации в буферной среде (табл. 1) становится типичным явлением. В последнем опыте плотность сшивания составляет около  $10^{-5}$  моль/мл, а при больших концентрациях кобалоксима гели вообще не образуются. Возможно, здесь играет роль катализитическое ингибирование, но этот факт все же требует дополнительного анализа.

Необходимо отметить, что фотохимическая полимеризация бисмакромономеров в воде с фотоинициатором или без него представляет практический интерес для получения тонких слоев гидрогелей.



**Рис. 3.** Биологарифмические зависимости модуля упругости  $G$  от степени набухания  $Q$  гидрогелей, полученных фотополимеризацией бисметакрилата ПЭГ 4000. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 3.

### Влияние ПЭО на полимеризацию MMA

MMA выполняет роль “стандарта” в работах по катализитической передаче цепи: механизм, все его фактические проявления, активность разных классов катализаторов были установлены преимущественно при изучении полимеризации этого мономера. Мы также не прошли мимо такой возможности, тестируя активность кобалоксима, синтезированного и используемого в работе [9] и в настоящей работе, с использованием MMA, причем константа  $C_s$  согласуется с известными ее значениями из литературы [5].

Вопрос об участии цепей ПЭО макромономеров в координации с центральным ионом Co(II) или Co(III) естествен, поскольку хорошо известна склонность этого линейного аналога краун-эфиров к образованию полидентатных комплексов с ионами металлов разных групп. В водной среде указанные донорно-акцепторные взаимодействия существенно ослаблены гидратацией ПЭО, однако, в принципе, вряд ли могут быть проигнорированы.

Для выяснения возможности такой роли ПЭО в катализитической передаче цепи нами проведено несколько опытов по полимеризации MMA в блоке с добавками олигомерного МПЭГ. Часть из них представлена в табл. 4 в сравнении с опытами без добавок из работы [9]. Концентрация макромолекул МПЭГ в 25–50 раз выше, чем катализатора, так что даже при низкой константе равновесия они могут составить конкуренцию хелатной оболочке Co(II), являющейся центральным в активной форме катализатора (см., например, работу [21]). Хотя результаты анализа продуктов

Таблица 4. Радикальная полимеризация MMA в присутствии добавок LCo(III) и МПЭГ\*

Опыт, №	$[LCo(III)] \times 10^4$ , моль/л	$C_{MPEG} \times 10^3$ , моль/л	$C_s$	$M_n$ (ГПХ)	Содержание олигомеров, мас. %				
					$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$	$n \geq 6$
1	0.5	—	37000	535	11.2	15.3	14.5	12.5	46.5
2	1.0	—	34200	290	36.7	26.0	10.0	7.3	20.0
3	0.6	3.0	7000	2290	0.1	1.2	0.4	0.8	97.4
4	1.2	3.0	10700	770	4.3	6.7	6.5	6.9	75.6

\* В блоке при  $60^\circ\text{C}$  с  $2.2 \times 10^{-2}$  моль/л ДАК в качестве инициатора в течение 19 ч. Концентрация МПЭГ ( $M = 750$ ) составляла 0.225 мас. %.

методом ГПХ не вполне однозначны, общая тенденция достаточно очевидна: в таких условиях ПЭО снижает эффективность каталитической передачи цепи. В терминах константы передачи цепи это снижение составляет 3.5–7 раз.

Действительно, как видно из табл. 4, в области индивидуально разделяемых олигомеров, имеющих длину цепи  $n$  от 2 до 6–7, их концентрация заметно меньше, чем в опытах без добавок ПЭО, где именно эта часть ММР определяла величину  $P_n$ . Кривые ГПХ (рис. 4) иллюстрируют данный факт, но показывают также, что снижение доли коротких олигомеров является не единственным эффектом вводимой добавки. При малой концентрации LCo(III), если не принимать во внимание олигомеры, ММР бимодально: основной продукт с ММ в максимуме около 2300, образующийся по механизму каталитической передачи цепи, и высокомолекулярный ПММА как результат обычной полимеризации. Его пик выходит практически с фронтом хроматограммы. В опыте 4 доля указанного пика ниже, сумма олигомеров выше и, как результат, более высокая  $C_s$ . Из этой качественной картины складывается впечатление, что в течение полимеризации при взаимодействии с цепями ПЭО происходит превращение исходного LCo(III) или активного промежуточного комплекса Co(II) в состояние, неактивное в каталитической передаче цепи. В результате по мере такой дезактивации вклад каталитической передачи цепи прогрессивно снижается, и процесс переходит к обычной радикальной полимеризации, приводящей к длинным цепям.

Некоторый вклад в снижение  $C_s$  могли бы вносить концевые OH-группы МПЭГ, однако их концентрация слишком низка для этого. В работе [22] показано, например, что снижение  $C_s$  вдвое

достигается при разбавлении MMA этианолом до 4.0 моль/л при его концентрации в блоке 9.4 моль/л. Таким образом, скорее всего наблюдаемые явления следует приписать действию ПЭО.

Надо признать, что результаты проведенных экспериментов вряд ли могут количественно объяснить уменьшение эффективности каталитической передачи цепи, выражющееся в снижении величины  $C_s$  с 600–1100 [9, 14, 22] для 2-гидроксиэтилметакрилата до 15–20 в случае длинноцепных ПЭО макромономеров. Этот вопрос можно выяснить, пожалуй, только с помощью современных кинетических методов, как, например, в работах [20, 22, 23] и цитированной в них литературе.

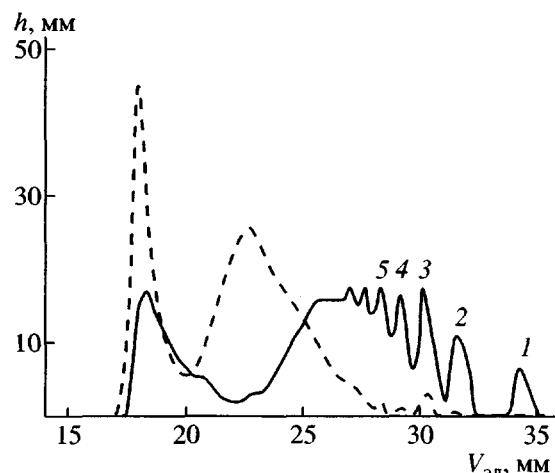


Рис. 4. ГПХ-диаграммы ПММА, полученного в присутствии добавок кобалоксима и МПЭГ в опытах, представленных в табл. 4. Цифры над кривой отвечают длине цепи олигомера ( $n$ ): 1 – MMA, 2 – димер, 3 – тример, 4 – тетрамер и т.д. Условия опытов указаны в тексте. Штриховая и сплошная кривые соответствуют опытам 3 и 4 в табл. 4.

Авторы искренне признательны В.Т. Шашковой за анализ ММР полученных в работе образцов ПММА методом ГПХ.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. II.
2. Ito K. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 142. P. 129.
3. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. V. 174. P. 373.
4. Lutz P. // Macromol. Symp. 2001. V. 164. P. 277.
5. Gridnev A.A., Ittel S.D. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.
6. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP, and RAFT / Ed. by Matyjaszewski K. ACS Symp. Ser. 2000. № 768.
7. Wang X.-S., Armes S.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 18. P. 6640.
8. Perrier S., Armes S.P., Wang X.S., Malet F., Haddleton D.M. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 2001. V. 39. № 10. P. 1696.
9. Казанский К.С., Ракова Г.В., Козлов С.И., Стегненко Е.В., Lapienis G. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 390.
10. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
11. Dubrovskii S.A., Rakova G.V., Lagutina M.A., Kazanskii K.S. // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 8075.
12. Васильев В.В., Дубровский С.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2063.
13. Suddaby K.G., Haddleton D.M., Hastings J.J., Richards S.N., O'Donnell J.P. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 25. P. 8083.
14. 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.
15. Ito K., Tanaka K., Tanaka H., Imai G., Kawaguchi S., Itsuno S. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 9. P. 2348.
16. 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.
17. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
18. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953.
19. Дубровский С.А., Харитонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1505.
20. Pierik S.C.J., Vollmerhaus R., van Herk A.M., German A.L. // Macromol. Symp. 2002. V. 182. P. 43.
21. Гриднев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2153.
22. Biasutti J.D., Roberts G.E., Lucien F.P., Heuts J.P.A. // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 3. P. 429.
23. Vollmerhaus R., Pierik S., van Herk A.M. // Macromol. Symp. 2001. V. 165. P. 123.

### Specifics of Catalytic Chain Transfer in Free-Radical Polymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers

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

\* 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**—The effect of system components on the efficiency of substituted isopropylpyridinato cobal(3+)-oxime boron fluoride as a chain-transfer catalyst in the free-radical polymerization of poly(ethylene oxide) (PEO) methacrylate macromonomers in aqueous solution was studied. When 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) was used as an initiator, the transition to the neutral buffer medium enhanced the chain-transfer phenomenon: molecular-mass distribution curves of comb-shaped soluble polymers shifted to the region of shorter chains, and the non-Gaussian behavior of polymer chains disappeared at smaller concentrations of the catalyst. Presumably, this effect is related to the partial hydrolysis and loss of activity of the transfer catalyst in acidic medium. Analogous and even more pronounced changes in the elastic behavior of networks were observed for photopolymerization initiated by 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone. In both cases, the value of elastic modulus as a formal measure for the crosslink density of networks decreased. To clarify the possibility of competition between PEO chains and the chelate shell of a Co ion, the bulk polymerization of methyl methacrylate was carried out in the presence of oligomeric PEO additives to yield PMMA with longer chains than those prepared without additives; in some cases, the resulting polymer was characterized by bimodal molecular-mass distribution. One may suppose that the both observed effects are partially responsible for the low efficiency of catalytic chain transfer in the systems of interest owing to a decrease in concentration and/or imperfection of cobaloxime structure.