

УДК 541.64:542.952

## РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ПЕРЕНОСОМ АТОМА МАКРОМОНОМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© 2006 г. С. И. Козлов\*, Г. Łapienis\*\*, Г. В. Ракова\*, К. С. Казанский\*

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

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

Поступила в редакцию 18.04.2006 г.

Принята в печать 17.05.2006 г.

Методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома в водной среде синтезированы растворимые гребнеобразные и набухающие сетчатые полимеры соответственно мономера ( $M = 2080$ ) и бисметакрилатного ( $M = 4000$ ) макромономеров ПЭО. В качестве инициаторов использованы этил-2-бромизобутират и 2-бромизобутират монометилового эфира ПЭГ 2000 в сочетании с  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuBr}_2$  и 2,2'-бипиридилом. Длина основной цепи гребнеобразных полимеров, определяемая методом мультидетекторной хроматографии, хорошо согласуется с расчетными величинами в интервале 15–20 при  $M_w/M_n = 1.42$ –1.89. Полимеризация монометакрилатного макромономера протекает с высокой скоростью и почти количественной конверсией. Замещение 10–80 мол. %  $\text{CuBr}$  на  $\text{CuBr}_2$  значительно замедляет полимеризацию, снижая полидисперсность до 1.14–1.21 при равенстве экспериментальных и расчетных значений длины цепи. Это указывает на более высокую степень контроля процесса. Полученные полимерные сетки проявляют гауссово упругое поведение, что следует из зависимости модуля упругости  $G$  от степени набухания  $Q$ , которая согласуется с классическим предсказанием  $G \sim Q^m$ , где  $m = -1/3$ . В рамках принятой модели такого типа сеток данный факт свидетельствует о низкой длине полиметакрилатных цепей. Закономерности изменения времени достижения гель-точки при вариации состава инициирующей системы также согласуются с механизмом контролируемой полимеризации с переносом атома. Сопоставлена эффективность различных методов радикальной полимеризации в контроле структуры сетки.

### ВВЕДЕНИЕ

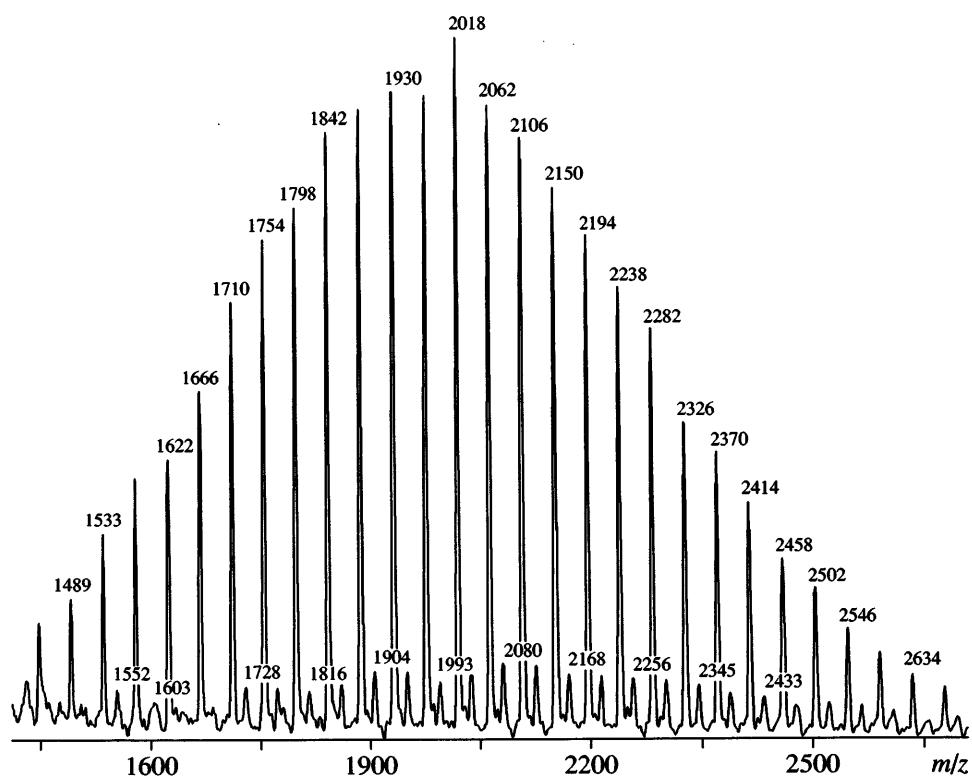
Радикальная полимеризация с переносом атома (РППА, в английской терминологии ATRP), введенная в практику в середине 1990-х годов, широко применяется в качестве универсального метода синтеза полимеров заданной ММ и низкой полидисперсности ( $M_w/M_n = 1.1$ –1.2). РППА используется в дизайне новых типов макромономеров, статистических, блочных и привитых сополимеров, полимерных звезд, гребней, щеток и сеток, частиц различной природы и размеров, а также более сложных полимерных структур [1, 2].

РППА короткоцепных монометакрилатов ПЭГ в водной среде впервые проведена авторами работы [3] и затем детально развита той же школой [4, 5]. Полученные результаты практически

полностью отвечали критериям контролируемой полимеризации.

В настоящей работе рассмотрены особенности РППА в синтезе набухающих полимерных сеток из бисмакромономера ПЭО с относительно длинными цепями. Ранее показано, что в условиях традиционной радикальной полимеризации бисмакромономеров формируется сетка с узлами высокой функциональности – полиметакрилатными цепями большой длины, которые придают сетке аномальные упругие свойства [6, 7]. Ее модуль упругости  $G$  растет с набуханием  $Q$ , в то время как для классической равновесной упругости гауссовых сеток характерно падение модуля по закону  $G \sim Q^{-1/3}$  [8]. Снижение тем или иным способом длины узловых цепей в изучаемых сетках закономерно изменяло характер упругости от аномального к классическому в связи со снятием

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



**Рис. 1.** Масс-спектр MALDI TOF метакрилата МПЭГ 2080. Числа над пиками спектра указывают ММ полимеромолога.

топологических ограничений на конформацию цепей ПЭО в гребнеобразных узлах сетки [7, 9]. В этой связи возможности контроля длины и полидисперсности макромолекул, заложенные в методе РППА, представляют особый интерес в регулировании структуры и свойств таких сеток.

Цель настоящей работы – получение и анализ полимерных сеток на основе бисмакромономера ПЭО с короткими полиметакрилатными цепями ( $P_n = 5-10$ ). Для проведения возможных аналогий растворимые гребнеобразные модели узлов сетки получены в тех же условиях с помощью РППА метакрилата (МА) монометилового эфира ПЭГ (МПЭГ). Полимеры обоих типов детально охарактеризованы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Исходные вещества

МА МПЭГ 2080 (“Aldrich”,  $M = 2080$ , 50%-ный водный раствор) имел функциональность по метакрилатным группам, равную 1.05 и 0.98 соответственно по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и УФ-спектроскопии. Макромономер практически однороден по

функциональности, как хорошо видно из рис. 1, где приведен его MALDI TOF масс-спектр. В нем доминирует серия пиков с отношением массы к заряду  $m/z = 123 + 44n$ , относящаяся к основному веществу: первое слагаемое в формуле отвечает суммарной ММ концевых групп и несущего иона  $\text{Na}^+$ , второе – вкладу звеньев цепи ПЭО. Небольшая (не более 5.5%) примесная серия пиков относится к нефункционализированному МПЭГ ( $m/z = 41 + 44n$ ). Примесей диметакрилатов ПЭГ в спектре не обнаружено.

Бисмакромономер ПЭО 4000 с метакрилатными концевыми группами получали, как и прежде [10], реакцией концевых OH-групп ПЭГ (“Loba Chemie”,  $M = 4000$ ) с метакрилоилхлоридом. По данным УФ-спектрофотометрии, на полосе поглощения метакрилатных групп его средняя функциональность составляла около 1.6, а степень замещения OH-групп ~0.8.

Этил-2-бромизобутират ( $\text{RBr}$ , “Aldrich”) и 2-бромизобутират МПЭГ ( $\text{R}_n\text{Br}$ ) использовали в качестве инициаторов для РППА. Необходимость в макроинициаторе возникла в связи с про-

блемой дозировки малых количеств RBr в макромономерных системах, где концентрация полимеризуемых групп низка. R<sub>n</sub>Br получали функционализацией МПЭГ подобно тому, как это делается в случае макромономеров [10, 11]. Ниже дано краткое описание синтеза.

МПЭГ ( $M = 1715$ , степень полимеризации  $\approx 38$ , 8.5 г, 4.95 ммоля), полученный "живой" анионной полимеризацией окиси этилена, растворяли при нагревании в 70 мл бензола, отгоняли 26 мл водного азеотропа и добавляли 1.8 мл (13 ммоля) триэтиламина. Затем колбу с реакционной смесью охлаждали до 5–7°C, и при помощи капельной воронки вводили раствор 1.6 мл (13 ммоля) 2-бром-изобутирилбромида ("Aldrich") в 15 мл бензола в течение 30 мин при перемешивании и температуре не выше 12°C. Процесс сопровождался выделением осадка trimetilammonium bromida. Перемешивание продолжали еще 3 ч, после чего содержимое колбы оставляли на 20 ч при температуре 7°C. После завершения реакции содержимое колбы отфильтровывали и из полученного раствора добавлением 80 мл гептана осаждали конечный продукт. Его отделяли фильтрацией и высушивали в вакууме. Выход составил 6.1 г (69% от теории).

Макроинициатор R<sub>n</sub>Br характеризовали элементным анализом. Результаты двух параллельных определений по сравнению с расчетными значениями (в скобках) представлены ниже (ат. %): H 8.81, 8.65 (8.69); C 52.51, 52.86 (52.47); Br 4.04, 4.40 (4.29). Как видно, имеет место достаточно хорошее соответствие с формулой макроинициатора BrC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>38</sub>CH<sub>3</sub>. Сопоставление найденного и расчетного содержания Br приводит к целевой функциональности около 0.98 ± 0.04.

CuBr, CuBr<sub>2</sub> и 2,2'-бипиридил (BiPy, все фирмы "Aldrich") применяли без дополнительной очистки.

### Полимеризация

РППА проводили, используя в качестве инициирующей систему RBr (или R<sub>n</sub>Br)–(Cu-Br/CuBr<sub>2</sub>)–BiPy (1 : 1 : 2). Для исключения влияния кислорода воздуха на состояние реагентов применяли вакуумные системы с тefлоновыми кранами. Методика смешения реагентов также несколько отличалась от традиционной.

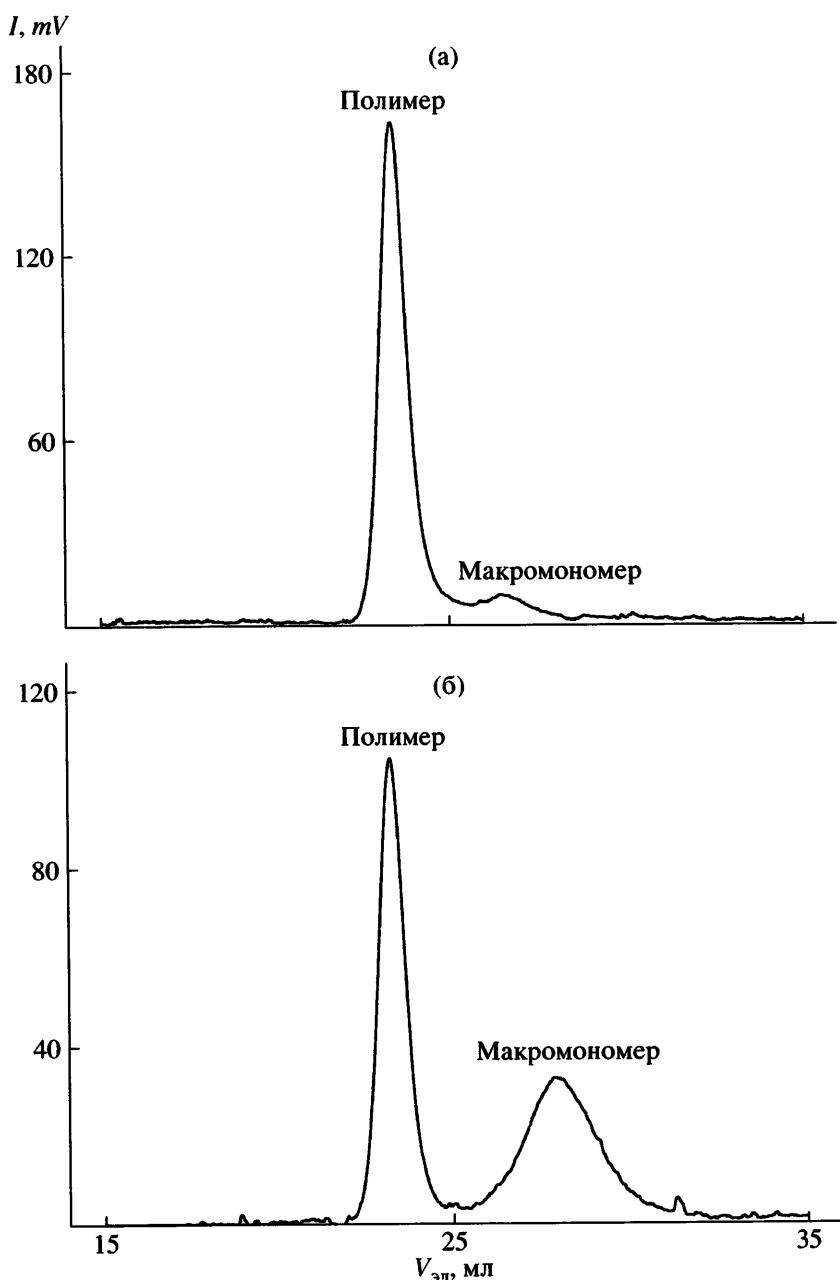
В случае метакрилата МПЭГ для подготовки реакционных смесей требовалось две круглодонные колбы на 20 мл, снабженные тefлоновыми вакуумными кранами и магнитными мешалками. В первой из них готовили раствор солей меди и BiPy в воде, во второй – водный раствор макромономера и инициатора (RBr или R<sub>n</sub>Br). Для удаления следов кислорода колбу присоединяли к вакуумной установке и проводили несколько (от 7 до 9) циклов замораживания смеси в жидким азоте, вакуумирования до остаточного давления  $5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. и последующего плавления. Такая методика обусловлена природой макромономера и макроинициатора, поскольку ПЭО способен удерживать следы O<sub>2</sub>. После подготовительных процедур содержащее первую колбу через вакуумный переход быстро переливали при перемешивании во вторую. По мере смешения компонентов содержащее колбы окрашивалось в коричневый цвет.

Реакцию осуществляли при комнатной температуре. По истечении 16–24 ч раствор полимера извлекали, разбавляли и подвергали многократной ультрафильтрации в перемешиваемой ячейке "Amicon" с мембранный 1 кДа для удаления низкомолекулярных примесей. Растворимые гребнеобразные полимеры выделяли сублимационной сушкой конечного раствора. Необходимо отметить, что при открытии колбы цвет раствора постепенно изменялся от коричневого к голубому. Такая эволюция цвета полностью согласуется с описанной в литературе по РППА [4, 5].

РППА бисмакромономера ПЭО 4000 проводили по аналогичной методике, но вместо одной из колб использовали ампулу диаметром 1.3 см, в которой готовили водный раствор бисмакромономера с инициатором (RBr или R<sub>n</sub>Br). Продолжительность полимеризации при комнатной температуре составляла 32 ч. Затем ампулу вскрывали и извлекали из нее образовавшийся гель, имевший вид правильного цилиндра, который разрезали на шайбы толщиной 1 см, удобные для последующих измерений.

### Методы характеристики макромономеров и продуктов их полимеризации

В случае макромономеров и растворимых полимеров, как и в наших прежних работах [11, 12], использовали методы масс-спектрометрии,



**Рис. 2.** Хроматограммы некоторых продуктов полимеризации МА МПЭГ 2080, полученные с использованием рефрактометрического детектора: а – опыт 1, б – опыт 8 (по табл. 1).

УФ-спектрофотометрии и жидкостной хроматографии (ЖХ).

Для мультидетекторной ЖХ применяли систему LKB 2150 с колонками Suprema (PSS) 30, 100 и 1000 Å, рефрактометрическим детектором LDC и двойным детектором “Viscotek T60A”, сочетающим в себе детектор светорассеяния (угол рассеяния 90°, длина волны 670 нм) с дифференциальным вискозиметром. Элюентом служила вода с добавкой 0.1% NaN<sub>3</sub> как консерванта. В качестве

линейного аналога использовали образец ПЭО с широким ММР ( $M = 1.0 \times 10^5$ ). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения прибора.

Конверсию макромономера в растворимых продуктах полимеризации определяли интегрированием кривых ЖХ (рис. 2) или из УФ-спектра водного раствора, используя мольный коэффициент поглощения метакрилатных групп  $\epsilon = 8130$  л/моль см из работы [13].

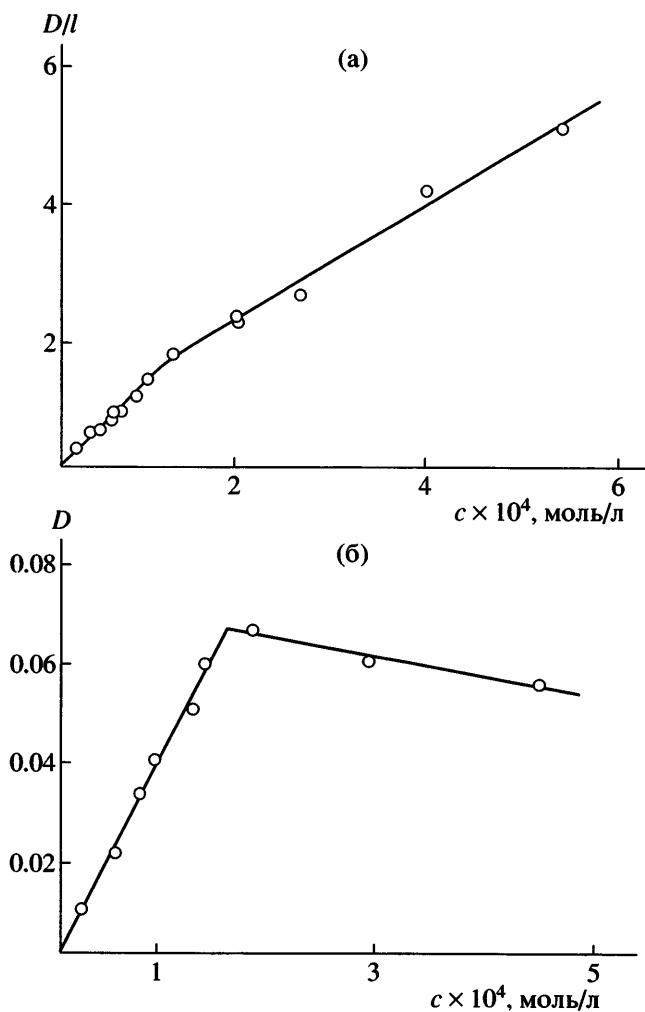


Рис. 3. Оценки величин ККМ для водных растворов МА МПЭГ 2080 спектрофотометрическим методом в отсутствие (а) и присутствии метилоранжа как зонда ( $10^{-6}$  моль/л) (б).

Гидрогели характеризовали величинами равновесной степени набухания  $Q$  и модулем упругости  $G$ , а также содержанием золь-фракции. Степень набухания образцов в различных средах измеряли весовым методом, модуль упругости – методом вдавливания металлического шарика в гель, долю растворимой фракции – по убыли массы образца после многодневного набухания и последующего высушивания. Детали этих измерений см. в работах [6, 10, 12].

Для нахождения зависимостей  $G(Q)$  применяли метод осмотического сжатия, помещая образцы в растворы ПЭГ ( $M = 35000$ ) различных концентраций и тем самым варьируя осмотическое давление растворителя. Таким образом, для каж-

дого геля получали три равновесных состояния, в которых степень набухания находилась в интервале между величинами  $Q$ , отвечающими состоянию при получении ( $Q_0$ ) и набуханием в чистой воде.

Для оценки состояния макромономеров в водных растворах использовали спектрофотометрический метод, взятый из работы [14]. Рисунок 3 иллюстрирует процедуру определения ККМ по точке пересечения двух прямых, относящихся к молекулярному и мицеллярному растворам. Измерения производили по полосе метакрилатных групп (около 210 нм, рис. 3а) или метилоранжа (468 нм, рис. 3б), введенного в качестве зонда. Найденные из положения точки излома на оси абсцисс величины ККМ для метакрилата МПЭГ 2080 и бисметакрилата ПЭО 4000 составили около  $1.5 \times 10^{-4}$  и  $2.1 \times 10^{-4}$  моль/л соответственно.

Для оценки среднего числа макромолекул в мицелле  $N_{av}$  также использовали известный эффект тушения люминесценции зонда добавками ПАВ [14]. В качестве зонда была взята Mg-соль 8-анилинонафтилин-1-сульфоновой кислоты ( $10^{-5}$  моль/л, "Aldrich"), а в роли тушителя – N-цетилпиридиний хлорид. Полученные данные приводят к величине  $N_{av} \approx 35 \pm 5$ .

Из этих экспериментов становится ясным, что во всех описываемых ниже системах полимеризация протекает в мицеллярной области.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальная полимеризация макромономеров ПЭО стала в последнее время доминирующим методом в синтезе сетчатых и гребнеобразных полимеров, содержащих цепи ПЭО [15, 16]. В случае метакрилатных концевых групп в реакции роста образуются полиметакрилатные цепи, соединяющие в среднем  $F$  концов цепей исходного макромономера. В полимерных сетках они служат полифункциональными узлами сетки, тогда как в гребнях выполняют роль основных цепей. Соотношение длины основной и боковых цепей в гребнеобразном фрагменте, как известно [17], является ключевым в их конформации. В рассматриваемом случае длина метакрилатных цепей определяется механизмом и условиями полимеризации макромономера, тогда как длина цепей ПЭО, практически монодисперсных, заложена в его синтезе.

Таблица 1. Характеристики РППА метакрилата МПЭГ 2080

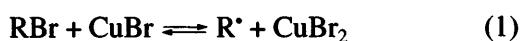
Опыт, №	$P_n^*$ (расчет)	CuBr <sub>2</sub> : CuBr, мол. %	$P_n$ (эксперимент)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Конверсия, %	
						ЖХ	УФ
1	5.3/5.1	0 : 100	10.6	22.1	1.84	97	96.5
2	10.7/10.1	0 : 100	13.9	28.9	1.89	95	94
3	25.9/23.4	0 : 100	20.2	42.1	1.42	91	90
4	26.9/26.2	10 : 90	25.8	53.7	1.19	97.5	97
5	25.4/17.8	50 : 50	18.1	37.7	1.17	70	70
6	26.6/21.3	50 : 50	20.6	42.9	1.21	80	80
7	29.9/17.9	80 : 20	18.1	37.7	1.14	61	59
8	27.1/15.8	0 : 100	17.2	35.8	1.86	58	59

Примечание. При 23°C в течение 16 (опыты 1, 2 и 8) или 24 ч (опыты 3–7) в водной среде; концентрации макромономера 29.7–32.5 мас. %, метакрилатных групп 0.143–0.156 моль/л. Инициаторы: этил-2-бромизобутират (RBr, опыт 1), R<sub>n</sub>Br (опыты 2–8). Соотношение компонентов [RBr(R<sub>n</sub>Br)] : [CuBr] : [BiPy] = 1 : 1 : 2; в опытах 6, 7 расчетное количество CuBr частично замещали на CuBr<sub>2</sub>, тогда как в опытах 4, 5 CuBr<sub>2</sub> вводили в дополнение к расчетному количеству CuBr в отношениях, указанных в таблице.

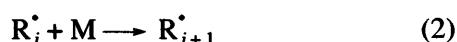
\* В числителе – без учета конверсии, в знаменателе – с учетом конверсии.

РППА, протекающая как “живая” полимеризация [1], открывает большие возможности контроля длины цепи, в частности, укорачивания полиметакрилатных узловых цепей образующейся сетки. Она позволяет сделать более строгим дизайн сеток из разных по природе цепей с использованием макромономеров. В данном случае в качестве объекта выбраны гидрогели ПЭО, давно привлекающие интерес [18, 19].

Общеизвестный механизм образования радикалов в РППА, например, при катализе солями меди состоит в обратимой активации инициатора RBr переносом концевого атома брома с образованием свободных радикалов



Радикалы участвуют затем в реакции роста цепи с мономером M



Установившееся равновесие вовлекает весь инициатор в реакцию роста цепи, а быстрая дезактивация и малое время жизни свободных макрорадикалов исключают их квадратичную гибель. Процесс протекает как “живая” полимеризация, приводя к полимерам с длиной цепи, определяе-

мой отношением концентраций мономера и инициатора

$$P_n = [M]/[RBr] \quad (3)$$

и узким ММР. Механизм РППА детально рассмотрен в обзоре [1].

#### Гребнеобразные полимеры, образующиеся из метакрилата МПЭГ

РППА монофункционального метакрилата МПЭГ 2080 приводит к гребнеобразным полимерам, которые можно считать своего рода моделями узлов сетки. Прямые аналогии здесь вряд ли возможны, но некоторые тенденции могут быть общими и полезными для понимания особенностей процесса. В отличие от сеток эти полимеры растворимы, что делает возможной их более детальную молекулярную характеристику.

В проведенной серии опытов планировалось рассмотреть влияние на ход и результат реакции основных факторов, определяющих степень контроля длины цепи. Условия проведения и результаты экспериментов приведены в табл. 1. Как видно (опыты 1–3, 8), при РППА с использованием системы R<sub>n</sub>Br (или RBr)–CuBr–BiPy с высокой конверсией образуются полимеры, имеющие до-

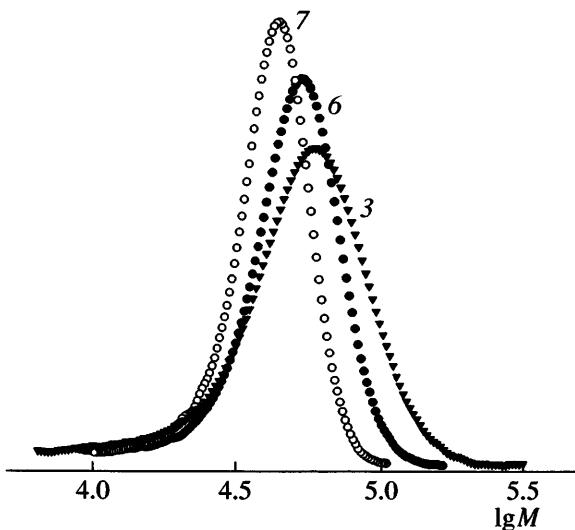


Рис. 4. Кривые ММР гребнеобразных продуктов полимеризации МА МПЭГ 2080. Номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1.

вально высокую и нетипичную для “живой” полимеризации полидисперсность  $M_w/M_n = 1.42\text{--}1.89$ . Такое же явление наблюдали ранее в работе [5] при РППА более низкомолекулярного метакрилата МПЭГ ( $M = 475$ ) с несколько иной инициирующей системой. Наиболее вероятной причиной этого является высокая равновесная концентрация радикалов, в результате чего, по крайней мере на начальной стадии, РППА сопутствуют реакции бимолекулярной гибели.

Введение в систему  $\text{CuBr}_2$  смещает равновесие (1) влево, снижая равновесную концентрацию свободных радикалов  $\text{R}^\bullet$  и тем самым вклад квадратичного обрыва. В результате РППА приближается к ожидаемому процессу, протекающему по механизму “живущих” цепей. Это подтверждают данные табл. 1, согласно которым с прогрессирующим замещением  $\text{CuBr}$  на  $\text{CuBr}_2$  полидисперсность снижается до  $M_w/M_n = 1.14$ . Сужение ММР в том же ряду опытов демонстрируют кривые массовой функции распределения на рис. 4.

Что касается сравнения экспериментально определяемых величин длины цепи с расчетными (табл. 1), то они близки друг к другу с хорошей степенью точности, исключая первые два опыта с наименьшими расчетными ММ. В качестве обобщения результатов по этому аспекту работы приводим рис. 5, из которого видно, что механизм РППА вполне удовлетворительно работает в

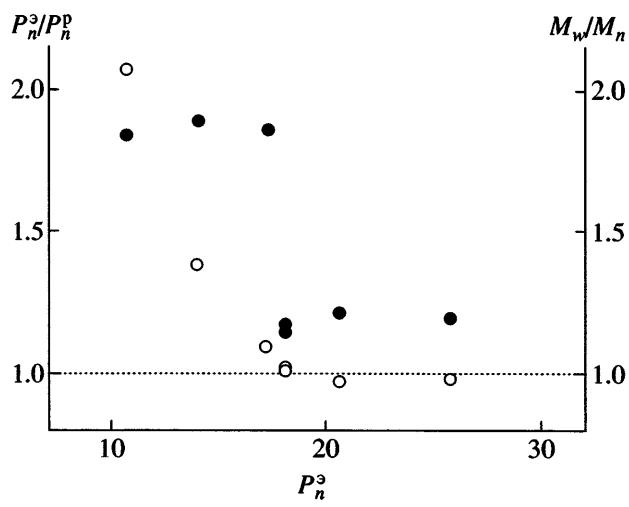


Рис. 5. Отношение экспериментальной и расчетной ММ (светлые точки) и коэффициент полидисперсности  $M_w/M_n$  (темные) как функция наблюдаемой длины цепи для гребнеобразных полимеров МА МПЭГ.

данном случае при ожидаемой  $P_n \geq 17\text{--}20$ . Правда, еще не завершен анализ образцов с расчетным  $P_n = 5$ , при синтезе которых также вводили  $\text{CuBr}_2$ , что может расширить рамки применимости РППА к макромономерам.

Другим следствием уменьшения концентрации свободных радикалов является закономерное снижение конверсии макромономера. Оно наблюдается как при уменьшении концентраций инициатора и катализатора (опыты 1, 2, 8), так и при добавлении  $\text{CuBr}_2$  в возрастающих количествах (опыты 3–7). Необходимо отметить, что в этих сериях опытов продолжительность полимеризации была разной: ее увеличением во второй серии мы попытались компенсировать снижение равновесной концентрации радикалов и скорости полимеризации при введении  $\text{CuBr}_2$ .

Образующиеся из монометакрилата МПЭГ 2080 полимеры (полимакромономеры) должны иметь идеальную гребнеобразную структуру с боковой цепью ПЭО ( $M = 2000$ ) в каждом макромономерном звене основной полиметакрилатной цепи. ММР у обоих типов цепей должно быть узким. Исходный макромономер однороден по функциональности (рис. 1), в нем отсутствуют бифункциональные примеси в детектируемых количествах, что подтверждается образованием растворимых полимеров даже при его обычной радикальной полимеризации, когда длина цепи весьма велика.

Иначе говоря, в указанных полимерах не следует ожидать дополнительных разветвлений. Чаще всего это не так, что порождает ряд проблем при работе с коммерческими МПЭГ и их метакрилатами [11, 12].

Используемая в работе хроматографическая техника позволяет наряду с ММР и его моментами получить также распределения полимакромономера по величинам характеристической вязкости  $[\eta]$  и радиуса инерции  $R_G$ . Эти распределения важны для представления о конформации гребнеобразных макромолекул. На рис. 6 показаны полученные из таких распределений для одного из образцов зависимости  $[\eta]$  и  $R_G$  от ММ в билогарифмических координатах в сравнении с аналогичными корреляциями для линейного ПЭО с широким ММР ( $M = 10^4$ ).

Оба типа диаграмм указывают на более компактные конформации разветвленных полимеров по сравнению с линейным ПЭО той же ММ, что хорошо известно из аналитической теории [20], эксперимента [21] и компьютерного моделирования [22].

Наклоны прямых для линейного ПЭО (0.79 для вязкости и 0.58 для радиуса инерции) хорошо согласуются с типичными величинами для хорошего растворителя, каким является вода по отношению к ПЭО: ~0.8 и ~0.6 соответственно. Более того, уравнение, получаемое из данных рис. 6а для линейного ПЭО ( $[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.78}$ ), буквально совпадает с имеющимся в литературе ( $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} M^{0.78}$ , вода, 30°C [23]). Найденное в той же работе соотношение для коэффициента седиментации линейного ПЭО в воде ( $s_0 \sim M^{0.41}$ ) трансформируется для радиуса инерции в корреляцию  $R_G \sim M^{0.59}$ , что также идеально согласуется с зависимостью, полученной из хроматограммы (рис. 6б).

Сложнее обстоит дело с аналогичными зависимостями, характеризующими полимакромономеры. Наиболее достоверной из них следует признать зависимость вязкости от ММ. Действительно, дифференциальный вискозиметрический детектор измеряет относительную вязкость узкой  $j$ -й фракции полимера, а программа прибора превращает ее в величину  $[\eta]_j$ , используя известное “одноточечное” уравнение из работы [24] и концентрацию  $C_j$  с рефрактометрического детектора. Величина  $M_j$  для той же фракции определяется из

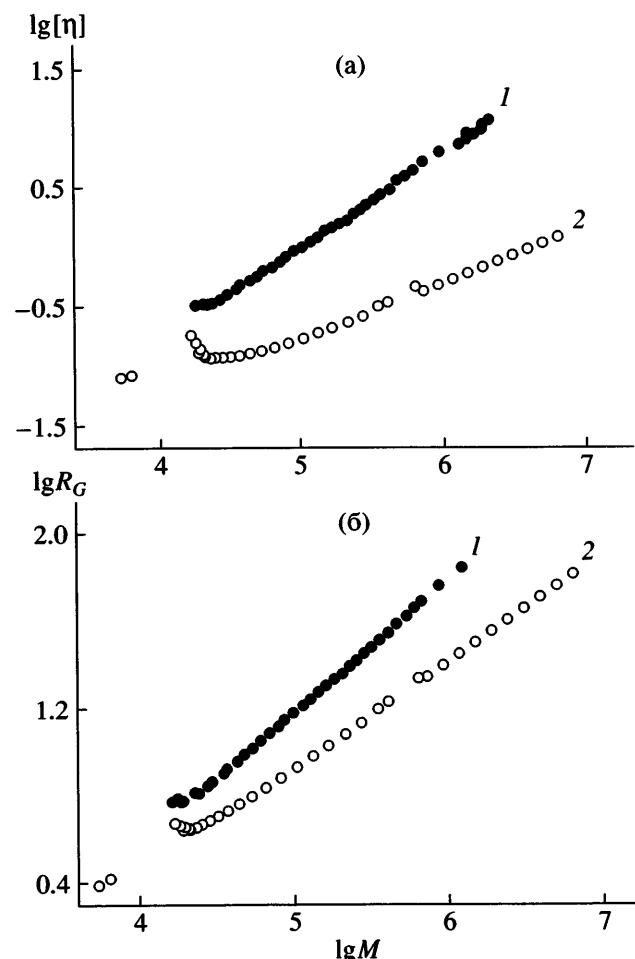


Рис. 6. Билогарифмические зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  (а) и радиуса инерции  $R_G$  (б) от молекулярной массы  $M$  линейного ПЭО (1) и гребнеобразного полимера (табл. 1, опыт 8) (2).

измеряемой амплитуды рассеяния света  $R_\theta$  по уравнению для бесконечного разбавления

$$M_j = R_\theta / K C_j P(\vartheta), \quad (4)$$

где  $K$  – оптическая константа. Поправка на функцию асимметрии рассеяния  $P(\vartheta)$  производится путем итераций. При ММ, с которыми мы имеем дело,  $P(\vartheta) \approx 1$  и не зависит от формы макромолекул (стержень, сплошная сфера или клубок), что подтверждено нами использованием в расчетах программ для этих трех моделей. Таким образом, можно полагать, что функция  $[\eta](M)$ , иначе говоря, уравнение Марка–Куна–Хувинка получается из хроматограммы с минимальной погрешностью. Это ясно, в частности, из данных для линейного ПЭО.

Тем не менее, для графика на рис. 6а наклон  $a = 0.38$ , а для всей серии проведенных опытов (табл. 1) диаграммы имеют разброс показателя  $a$  от 0.18 до 0.40. Примерно тот же порядок величин показателя ( $a = 0.32\text{--}0.56$ ), но для более широких ММР, мы наблюдали в серии полимеров, полученных с использованием метода каталитической передачи цепи в работе [12]. Еще более широкая и незакономерная вариация характера зависимости  $[\eta](M)$  была получена методом традиционной вискозиметрии в работе [25] для аналогичных гребней с основной ПС-цепью ( $a = -0.06\ldots+0.69$ ) при вариации длины боковой цепи.

Зависимость  $[\eta](M)$  для регулярных гребней допускает теоретическую трактовку, хотя и не вполне строгую, поскольку аналитическая теория рассматривает, как правило, конформацию и размеры разветвленных полимеров в  $\theta$ -растворителе по отношению к обоим типам цепей [20, 21]. Как видно из рис. 6, корреляции  $[\eta](M)$  для линейного и гребнеобразного полимеров расходятся с ростом ММ. В принятых терминах это означает уменьшение в том же направлении фактора контракции

$$g' = ([\eta]_{\text{разв}})/([\eta]_{\text{лин}})_{M=\text{const}}, \quad (5)$$

характеризующего различие в конформации и объемах разветвленного и линейного полимеров одной и той же ММ. Для расчета  $g'$  можно воспользоваться теорией фактора разветвления, который определяется как отношение средних квадратов радиусов инерции тех же макромолекул

$$g = (\langle S^2 \rangle_{\text{разв}}/\langle S^2 \rangle_{\text{лин}})_{M=\text{const}}, \quad (6)$$

и соотношением

$$g' = g^{0.6}, \quad (7)$$

справедливым для множества изученных систем [20, 21]. В расчетах теоретических значений  $g_{th}$  мы использовали уравнения, выведенные для регулярных звезд [26]

$$g_{th} = (3F - 2)F^2 \quad (8)$$

и гребней [27]

$$\begin{aligned} g_{th} = & \lambda - (F + 1)^{-1}(1 - \lambda)\lambda^2 + \\ & + (2/F)(1 - \lambda)^2\lambda + ((3F - 2)/F^2)(1 - \lambda)^3, \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\lambda = 0.05$  – доля полимера в основной цепи. В нашем случае боковые цепи расположены на равных расстояниях вдоль основной цепи у каждого второго атома углерода, т.е.  $F$  совпадает со степенью полимеризации:  $F = M/2080$ .

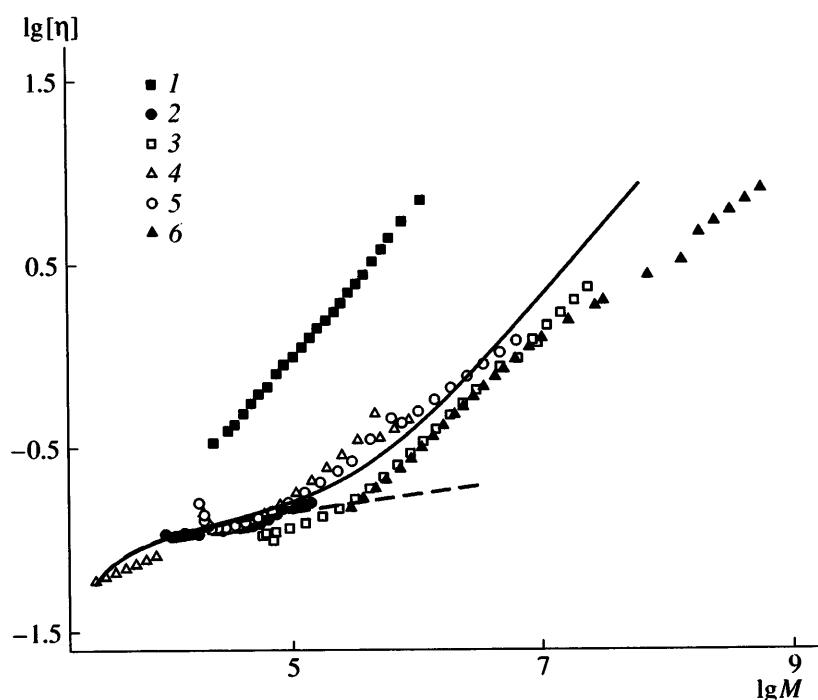
В окончательном варианте теоретическая зависимость характеристической вязкости от ММ разветвленного полимера определяется уравнением

$$[\eta]_{\text{разв}} = \{[g_{th}(F)]^{0.6}[\eta]_{\text{лин}}\}_{M=\text{const}} \quad (10)$$

На рис. 7 экспериментальные данные по характеристической вязкости нескольких образцов, полученных различными методами радикальной полимеризации, сопоставлены с функциями, рассчитанными по уравнению (10) для регулярных звезд и гребней. Термин “регулярный” справедливо применить к экспериментальным данным, поскольку в каждой точке хроматограммы регистрируются амплитуды, относящиеся к единственному значению  $F$  или его очень узкому интервалу.

Как видно, теоретическая зависимость  $[\eta](M)$  для регулярных гребней имеет четко выраженный перегиб при  $M_n$  около  $5 \times 10^4$ , который соответствует изменению конформации макромолекул разветвленного полимера. Область  $M_n < 5 \times 10^4$  с наклоном  $a = 0.21$  отвечает разветвленным макромолекулам, у которых длина боковых цепей значительно больше основной, что обуславливает их компактную звездообразную форму. При  $M_n > 5 \times 10^4$  макромолекулы становятся более вытянутыми ( $a = 0.64$ ). В этом случае длина основной и боковых цепей сопоставимы по порядку величины, и такие макромолекулы по форме можно уподобить гребню.

Из рис. 7 следует, что имеет место удовлетворительная корреляция экспериментальных данных с расчетными значениями  $[\eta]$ , указывающая на правомерное представление о полимакромономерах как объектах, форма которых зависит от длины основной цепи. Образец, полученный радикальной полимеризацией с каталитической передачей цепи (табл. 2, образец 3) в работе [28], обладая  $M_n = 1.4 \times 10^5$  и  $M_w/M_n = 4$ , полностью лежит в гребнеобразной области с наклоном  $a = 0.59$ . Образец с узким ММР как у боковых, так и у основных цепей (табл. 1, опыт 5), напротив, относится к области, в которой макромолекулы при-



**Рис. 7.** Зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы  $M$  для линейного ПЭО ( $M_n = 10^5$ ) (1) и гребнеобразных полимакромономеров (2–6): 2 – образец 5 (табл. 1); 3 – образец 3 ([28], табл. 2); 4 – образец 8 (табл. 1); 5 – образец 8 (табл. 1); 6 – образец 1 ([28], табл. 2); штриховая и сплошная линии – теоретические зависимости для регулярных звезд и регулярных гребней соответственно.

ближаются по своей форме к звездам. Показатель в уравнении Марка–Куна–Хувинка для него составляет 0.18. Образцы из опытов 2 и 8 находятся как в той, так и в другой области. Отдельно стоит отметить, что аппроксимация зависимости  $[\eta](M)$  этих образцов линейной функцией с целью получения показателя  $a$  является ошибочной про-

цедурой, поскольку приводит к усреднению данных, относящихся к двум разным конформационным областям. Поэтому показатель  $a$  в таком случае необходимо определять для каждой области отдельно с учетом того, что граница между ними при данной длине цепей макромономера находится при  $M_n \approx 5 \times 10^4$ .

**Таблица 2.** Условия синтеза и свойства гидрогелей, получаемых РППА бисмакромономера 4000

Опыт, №	$\text{CuBr}_2 : \text{CuBr}$ , мол. %	$P_n$ (расчет)	$Q_0$ , мл/мл	$G_0$ , кПа	$Q_e$ , мл/мл	$G_e$ , кПа	$m$	$n_c^0 \times 10^5$ , моль/см <sup>3</sup>	$\tau_G$ , мин	Золь-фракция, %
1	0 : 100	5	6.9	46.2	15.5	34.7	-0.37	1.83	1	5.2
2	0 : 100	10	6.95	38.5	14.1	29.7	-0.35	1.55	5	3.1
3	30 : 70	5	6.9	36.9	18.8	25.0	-0.38	1.45	10	5.7
4	50 : 50	5	6.9	28.3	22.0	18.0	-0.39	1.10	21	7.3
5	50 : 50	5	6.9	27.8	21.9	17.9	-0.38	1.09	24	6.8
6	70 : 30	5	6.9	17.4	28.8	10.0	-0.38	0.67	47	9.8
7	70 : 30	5	6.9	17.2	28.6	10.2	-0.37	0.68	49	9.1

Примечание.  $G_0$  – модуль упругости геля в состоянии приготовления,  $Q_e$  и  $G_e$  – степень набухания и модуль упругости при свободном набухании в воде. При 23°C в течение 32 (опыты 1–4, 6) или 100 ч (опыты 5, 7) в водной среде; концентрации макромономера 17.5–17.7 мас. %, метакрилатных групп 0.069–0.07 моль/л. Инициатор  $R_n\text{Br}$ . Соотношение компонентов  $[\text{RBr}_n] : [\text{CuBr}] : [\text{BiPy}] = 1 : 1 : 2$ ; в опытах 3–7 расчетное количество  $\text{CuBr}$  замещали на  $\text{CuBr}_2$  в отношениях, указанных в таблице.

Таким образом, приведенная на рис. 7 теоретическая зависимость  $[\eta]_{\text{разв}}(M)$  позволяет полностью объяснить разброс по величинам  $a$  в области умеренных ММ.

Однако в более высокомолекулярной области наблюдается отклонение экспериментальных данных от теории  $[\eta]_{\text{разв}}(M)$ . Из рис. 7 прекрасно видно, что для образца, полученного обычной радикальной полимеризацией (табл. 2, образец 1 [28]) в области  $M_n > 10^7$  происходит изменение характера зависимости  $[\eta](M)$ , и показатель  $a$  меняет свое значение с 0.63 на 0.47. Такое поведение можно объяснить тем, что в этой области основная цепь значительно длиннее боковой и, как следствие, макромолекула приближается по конформации к клубку.

Что касается аналогичной корреляции для радиуса инерции  $R_G$  (рис. 6б), то ее трактовка кажется нам преждевременной, поскольку сама величина  $R_G$  не так надежна, как  $[\eta]$ . Дело в том, что в программном оснащении прибора "Viscotek" он рассчитывается для гауссова клубка в  $\theta$ -растворителе по уравнению Флори–Фокса

$$R_G = (1/6)^{1/2}([\eta] \times M/\Phi)^{1/3}, \quad (11)$$

где  $\Phi$  – константа. Такой подход не дает оснований для суждений о конформации макромолекул разветвленной структуры, поскольку, во-первых, модель гауссова клубка с большой натяжкой подходит для описания формы таких макромолекул, во-вторых, что более важно, для двух разных конформационных областей расчет  $R_G$  происходит для одной и той же модели. Поэтому рис. 6б показывает только закономерное падение фактора  $g$  с  $M$ , качественно согласующееся с теорией [20, 26], однако попытки количественно описать эти корреляции (наклоны – от 0.37 до 0.45) оказались безуспешными.

В целях классификации можно воспользоваться фрактальным соотношением ([21], с. 150)

$$R_G = KM^v, \quad (12)$$

где  $v = 1/d_f$ , причем фрактальная размерность  $d_f$  равна 1.0 (стержень), 1.7 (клубок в хорошем растворителе), 2.0 (плоский диск) и 3.0 (сплошная сфера). В этой иерархии исследуемым гребням

( $d_f \approx 2.45$ ) следует однозначно приписать компактную конформацию.

Надо отметить, что в последнее время появились работы, в которых для гребнеобразных привитых сополимеров получены сходные корреляции, причем  $R_G$  в них определялось из угловой зависимости рассеяния, т.е. более корректно. Например, для сополимеров бутилметакрилата с метакрилатной основной цепью наклон диаграммы, подобной рис. 6б, составлял 0.36 [29], тогда как для привитых сополимеров сложных полиэфиров к поли-N-винилимидазолу – 0.34 [30].

В то же время в работе [31] и обзоре [32] (с. 152) с помощью многоуглового светорассеяния в широком интервале  $M \sim (2 \times 10^5 - 10^8)$  изучены гребни с полистирольной основной и боковыми цепями ПЭО ( $M \approx 2200$ ). Авторами показано, что в области  $M \sim (1-3) \times 10^6$  макромолекулы изменяют конформацию от жесткого стержня ( $v = 0.77$ ) к гауссову клубку ( $v = 0.57$ ). Низкомолекулярная область в этой работе не рассмотрена, поскольку светорассеяние дает здесь широкий разброс по величинам  $R_G$ . Однако указанная область была смоделирована с помощью уравнений (6) и (8), и полученная таким образом зависимость  $R_G^2(M)$  в интервале  $M \sim (3.4 \times 10^3) - 10^8$  по своему виду схожа с зависимостями  $[\eta](M)$ , показанными на рис. 7.

В обзоре [22] приведен ряд работ по компьютерному моделированию полимерных гребней с учетом многих факторов их структуры, качества растворителя и других параметров, однако полученные нами данные вряд ли являются поводом для более глубокого анализа. Тем не менее, нам кажется, что полимакромономеры с узким распределением длины образующих их цепей являются привлекательными объектами для сопоставления теории и расчетов с экспериментом.

### Полимерные сетки на основе бисмакромономера ПЭО

Бисмакромономер, полученный неполным метакрилированием соответствующего ПЭГ, состоит из макромолекул трех типов функциональности – диметакрилатов, монометакрилатов и исходного ПЭГ. В рамках допущения о равновероятном метакрилировании обеих групп ОН мольные доли этих молекул, оцененные из функ-

циональности, составляют около 0.64, 0.32 и 0.04. При РППА бисмакромономера ПЭО в водной среде образуется непосредственно гидрогель, структура сетки которого определяется условиями опыта. Важнейший параметр данной структуры – длина цепи, возникающая в реакции роста, которая контролируется соотношением (3). Число звеньев в этой цепи, являющейся узлом сетки, определяет функциональность узла  $F$ , т.е. число исходящих из него цепей. Доля диметакрилатов ПЭО, вошедших концевыми группами в разные узлы, ответственна за упругость сетки. Эластически неактивны свободные цепи, связанные лишь с одним узлом, а также циклы, образующиеся в результате вхождения обеих концевых групп диметакрилата ПЭО в одну узловую цепь.

Для анализа возможностей РППА в регулировании структуры таких сеток проведена серия опытов, рассчитанная на получение коротких цепей. Уже первые опыты с использованием RBr как инициатора показали крайне высокую скорость реакции, но одновременно – низкую воспроизводимость данных в связи с трудностью дозировки малых количеств низкомолекулярного бромида. Его замена на макроинициатор улучшила ситуацию, что отражают данные табл. 2.

РППА под действием системы  $R_nBr-CuBr-BiPy$  (опыты 1 и 2) протекает весьма быстро, так что гелеобразование происходит за несколько минут. Содержание золь-фракции невелико и примерно отвечает доле нефункционализированного ПЭГ в исходном бисмакромономере. Приведенные факты указывают на высокую концентрацию макрорадикалов и вызывают сомнения в должной степени контроля процесса. Об этом же свидетельствуют и данные предыдущего раздела по гребнеобразным моделям узлов.

Введение  $CuBr_2$  сдвигает равновесие (1) в сторону “спящих” радикалов, закономерно увеличивает время гелеобразования с ростом концентрации добавки и несколько повышает долю золь-фракции, что в совокупности указывает на замедление полимеризации. Это позволяет думать, что контроль длины цепи в таких условиях (опыты 4–7) более строг, чем в опытах без введения  $CuBr_2$ .

Основным предметом интереса экспериментов были все же характеристики образующейся

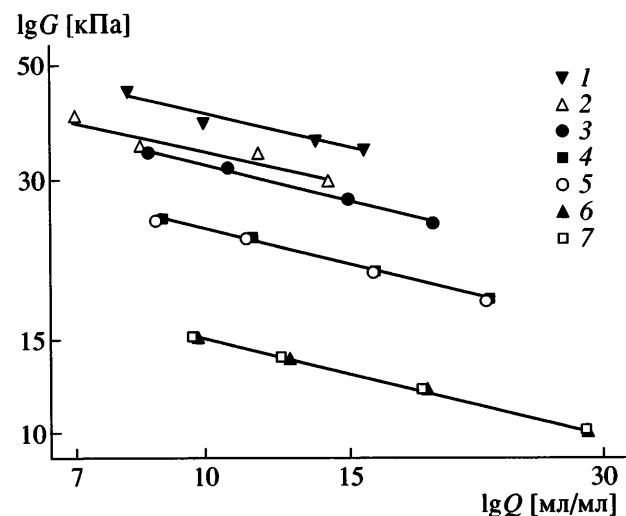


Рис. 8. Биолографические зависимости модуля упругости  $G$  от степени набухания  $Q$  для гидрогелей, полученных РППА бисметакрилата ПЭО 4000. Номера точек соответствуют номерам опытов в табл. 2.

сетки, а именно зависимости  $G(Q)$ , отражающие функциональность узлов и состояние межузловых ПЭО цепей сетки. В качестве критерия характера указанных зависимостей в данной работе был использован показатель степени  $m$  в уравнении

$$G \sim Q^m \quad (13)$$

Зависимости  $G(Q)$ , соответствующие этому уравнению, представлены на рис. 8 в биолографических координатах. Как видно, все образцы гидрогелей проявляют классическое упругое поведение, наклоны прямых практически одинаковы и совпадают в первом приближении с  $m = -1/3$  независимо от расчетной длины цепи. Значения  $m$  для этих диаграмм даны в табл. 2. Согласно используемой физической модели сетки [7], переход упругости от аномальной к классической происходит в области, где величины длины полиметакрилатной узловой и ПЭО межузловой цепей сопоставимы, т.е. при  $P_n \approx 90$ . Нет ничего удивительного, что у всех образцов проявляется гауссова упругость, так как расчетная длина узловой цепи в них составляет 5–10 звеньев. Хотя именно в указанной области для растворимых моделей узлов цепи наблюдается превышение расчетных значений длины (табл. 1, рис. 5), они все же остаются короткими. Иначе говоря, в выбранных

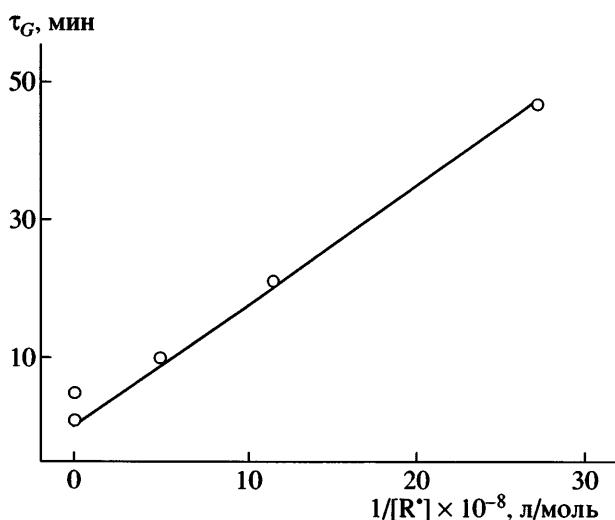


Рис. 9. Зависимость времени гелеобразования  $\tau_G$  от концентрации макрорадикалов, оцененной по уравнениям (18) и (19). Пояснения в тексте.

условиях образуются сетки, в которых функциональность узлов достаточно низка, чтобы устранить физические причины негауссности составляющих их цепей.

Обратим внимание на вскользь отмеченный ранее рост времени гелеобразования  $\tau_G$  с номером опыта в табл. 2. Поскольку РППА проводится при постоянстве общей концентрации бисмакромономера и доли разветвляющего диметакрилата (около 64 мол. %), гель-точке должна отвечать примерно одинаковая и низкая степень конверсии метакрилатных групп  $\eta_G$ , оценить которую мы не в состоянии. Полагая, однако, что в предгелевой области полимеризация протекает по первому порядку относительно мономера, получим в гель-точке

$$-\ln(1 - \eta_G) \approx \eta_G = k_p[R^*]\tau_G, \quad (14)$$

где  $k_p$  – константа скорости реакции роста (2), а  $[R^*]$  – равновесная концентрация свободных радикалов. Из выражения (14) следует, что

$$\tau_G = \eta_G/k_p[R^*] \quad (15)$$

Ввиду малости константы равновесия активации (1)

$$K_a = [R^*][CuBr_2]/[RBr][CuBr], \quad (16)$$

имеющей для метакрилатов порядок  $10^{-7}$  [1], величину

$$[R^*] = \alpha[RBr]_0 \quad (17)$$

при  $\alpha \ll 1$  можно оценить с точностью до постоянной из концентраций реагентов. Опуская элементарные преобразования, нетрудно показать, что в опытах без введения  $CuBr_2$

$$[R^*] \approx K_a^{1/2} [RBr]_0, \quad (18)$$

тогда как с добавками  $CuBr_2$

$$[R^*] \approx K_a[RBr]_0[CuBr]/[CuBr_2]_0 \quad (19)$$

На рис. 9 представлена корреляция в соответствии с уравнением (15) между экспериментально измеренным  $\tau_G$  и величиной  $[R^*]$ , рассчитанной по уравнениям (18)–(19). Удовлетворительная линейность этой корреляции является, на наш взгляд, косвенным кинетическим свидетельством в пользу протекания реакции по механизму РППА.

Еще одна тенденция, которая обращает на себя внимание в данных табл. 2, – закономерное снижение модуля упругости гелей. Формально, в рамках классического подхода к модулю сдвига [8], это означает снижение плотности сетки. В данном случае, когда сетка образуется в набухшем состоянии, плотность сетки целесообразно выразить как концентрацию эластически активных цепей  $n_c^0$  в состоянии получения геля. Тогда обычное уравнение для модуля сдвига при аффинной деформации принимает вид

$$G = RTn_c\phi_0(\phi/\phi_0)^{1/3} = RTn_c^0Q_0^{1/3}Q^{-1/3}, \quad (20)$$

где  $n_c$  – концентрация эластически активных цепей в “сухой” сетке,  $\phi_0 = Q_0^{-1}$  и  $\phi = Q^{-1}$  – объемные доли полимера в геле в состоянии получения и при равновесии соответственно. Поскольку зависимость  $G$  от  $Q$  в уравнении (20) согласуется с экспериментом, величины  $n_c^0$  можно рассчитать из пар значений  $G$  и  $Q$  в разных равновесных состояниях геля. Усредненные величины приведены в табл. 2. Как видно, они падают в том же направлении, в котором растут величины  $\tau_G$ , т. е. по мере замедления процесса полимеризации. Логично связать данное явление с концентрацией активных радикалов, которую мы уже рассчитывали

выше. Рисунок 10 демонстрирует наличие корреляции между этими величинами.

Предельную концентрацию эластически активных цепей, также приведенную на графике, можно оценить из состава реакционной смеси, в которой таковыми становятся лишь цепи диметакрилатов, входящие своими концами в два разных узла. Очевидно, что при полной конверсии

$$n_c^0 = C_n P_2 / M = 2.8 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3, \quad (21)$$

где  $C_n$  – концентрация полимера ( $\text{г/см}^3$ ),  $P_2$  – доля диметакрилата,  $M$  – ММ макромономера.

Таким образом, найденные величины  $n_c^0$  оказываются значительно ниже заложенных в синтезе, т.е. имеется существенный дефицит эластически активных цепей. Доля золь-фракции, очевидно, не может быть полностью ответственна за такое снижение  $n_c^0$ , хотя в ряде опытов (табл. 2) она превышает оцененное содержание исходного ПЭГ в макромономере (4 мас. %). Это особенно относится к опытам 4–7, где она составляет 7–10%. Поэтому в некоторых опытах водные среды, в которых первоначально набухали гидрогели, исследованы методом спектрофотометрии. В спектрах сред обнаружены полосы, характерные для метакрилатных групп, и с их помощью оценено содержание таких групп, как описано в работе [13]. Например, в опытах 3, 5 и 7 их остаточное содержание составляет 3.0, 3.8, и 5.8% от исходного. Эти данные показывают, что полученный дефицит эластически активных цепей не может быть объяснен неполным вхождением макромономеров.

Из работы [33] по моделированию полимакромономерных сеток методом Монте-Карло ясно, что в них велика доля ПЭО цепей, остающихся “висячими” или образующих циклы. Поэтому из падения модуля упругости можно сделать вывод именно о таком характере незавершенности сетки. Аналогичную тенденцию мы наблюдали и в полимеризации с КПЦ [12, 28], где замедление было обусловлено катализитическим ингибированием.

В заключение отметим, что метод РППА оказывается эффективным в снижении функциональности макромолекулярных узлов сетки. Об

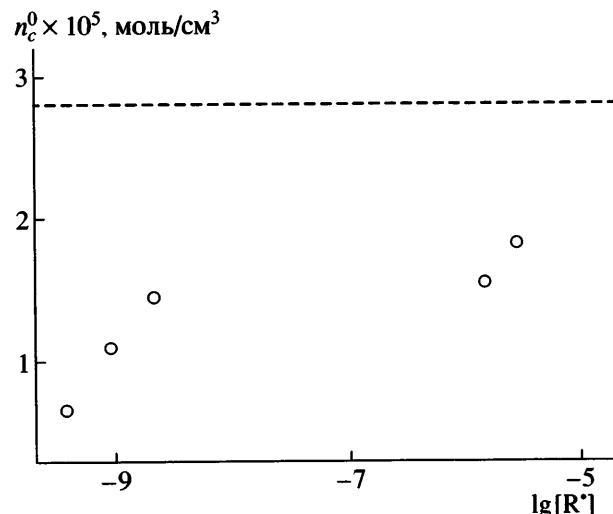


Рис. 10. Зависимость плотности сшивания от концентрации макрорадикалов. Штриховая линия – максимальная концентрация эластически активных цепей, рассчитанная по уравнению (21). Пояснения в тексте.

этом свидетельствует приведенное ниже сравнение величин  $m$ , полученных при разных подходах.

Обычная радикальная полимеризация (РП) [12]	0.65...–0.20
РП с фотоиницированием [9]	0.30...–0.35
РП с введением катализатора передачи (КПЦ)	–0.35...–0.38
[КПЦ] = 0.06–0.09 ммоль/л [12]	
То же, в буферном растворе [КПЦ] = 0.03–0.06 ммоль/л [28]	–0.07...–0.20
Фотополимеризация с введением КПЦ [КПЦ] = 0.01–0.03 ммоль/л [28]	–0.12...–0.44
РППА (настоящая работа)	–0.35...–0.38

Эта же сводка данных подтверждает справедливость структурной модели сеток, получаемых из макромономеров, в которой ключевая роль и ответственность за аномалии в упругости принадлежит полифункциональным макромолекулярным узлам. Использование РППА позволяет, кроме того, получать сетки с узким ММР в цепях обоих типов – узловых и межузловых, чего не дает никакой другой метод. Большая однородность сеток, полученных методом РППА из 2-(N,N-диметиламино)этилметакрилата с диметакрилатом этиленгликоля как разветвителем, отмечена авторами работы [34]. Дальнейшее исследование

такого рода сеток представляет несомненный интерес.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
2. Advances in Controlled/Living Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski. Symp. Ser. Washington, DC: Am. Chem. Soc. 2003. № 854.
3. Wang X.-S., Lascelles S.F., Jackson R.A., Armes S.P. // Chem. Commun. 1999. № 18. P. 1817.
4. Wang X.-S., Armes S.P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 18. P. 6640.
5. Perrier S., Armes S.P., Wang X.-S., Malet F., Haddleton D.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 10. P. 1696.
6. 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.
7. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
8. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953. P. 492.
9. Дубровский С.А., Харитонова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 9. С. 1505.
10. Казанский К.С., Дубровский С.А., Антощенко Н.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 5. С. 816.
11. Казанский К.С., Lapienis G., Кузнецова В.И., Пахомова Л.К., Евреинов В.В., Penczek S. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 915.
12. Казанский К.С., Ракова Г.В., Козлов С.И., Стегно Е.В., Lapienis G. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 390.
13. Казанский К.С., Скуридин С.Г., Кузнецова В.И., Евдокимов Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 875.
14. Geetha B., Mandal A.B., Ramasami T. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 16. P. 4083.
15. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. V. 174. P. 373.
16. Lutz P.J. // Macromol. Symp. 2001. V. 164. P. 277.
17. Бирштейн Т.М., Борисов О.В., Жулина Е.Б., Ходлов А.Р., Юрлова Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1169.
18. Graham N.B. // Hydrogels in Medicine and Pharmacy / Ed. by Peppas N.A. Boca Raton: CRC Press, 1986. V. II. P. 95.
19. Krsko P., Libera M. // Materials Today. 2005. V. 8. № 12. P. 36.
20. Roovers J. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Mendes G. New York: Wiley-Interscience Publ., 1985. V. 2. P. 478.
21. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 114.
22. Freire J.J. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 35.
23. Bailey F.E., Kučera J.L., Imhof L.G. // J. Polym. Sci. 1958. V. 32. № 125. P. 517.
24. Solomon O.F., Ciuta I.Z. // J. Appl. Polym. Sci. 1962. V. 6. № 24. P. 683.
25. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1534.
26. Zimm B.H., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 12. P. 1301.
27. Casassa E.F., Berry G.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1966. V. 4. № 6. P. 881.
28. Козлов С.И., Ракова Г.В., Lapienis G., Казанский К.С. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 10. С. 1782.
29. Sumerlin B.S., Neugebauer D., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 702.
30. Trappe V., Leukel J., Burchard W. // J. Macromol. Sci., Phys. 2005. V. 44. № 6. P. 801.
31. Kawaguchi S., Akaike K., Zhang Z.-M., Matsumoto H., Ito K. // Polym. J. 1998. V. 30. № 12. P. 1004.
32. Ito K., Kawaguchi S. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 142. P. 129.
33. Васильев В.В., Дубровский С.А. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 2063.
34. Jiang C., Shen Y., Hunkeler D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 21. P. 3780.

## Atom-Transfer Radical Polymerization of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Aqueous Media

**S. I. Kozlov<sup>a</sup>, G. Łapienis<sup>b</sup>, G. V. Rakova<sup>a</sup>, and K. S. Kazanskii<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
ul. Kosyginia 4, Moscow, 119991 Russia

<sup>b</sup> Center of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences,  
Sienkiewicza ul. 112, 90-363 Lodz, Poland  
e-mail: gels@chph.ras.ru

**Abstract**—Soluble comb-shaped and swelling network polymers of monomethacrylate ( $M = 2080$ ) and bis-methacrylate ( $M = 4000$ ) poly(ethylene oxide) macromonomers, respectively, have been synthesized by the controlled atom-transfer radical polymerization in aqueous media. PEG 2000 methyl ether ethyl-2-bromoisobutyrate and 2-bromoisobutyrate, in combination with CuBr, CuBr<sub>2</sub>, and 2,2'-bipyridyl, have been used as initiators. The length of the main chain of comb-shaped polymers, as estimated with the multidetector chromatography, is in good agreement with the calculated values in the 15–20 range at  $M_w/M_n = 1.42$ –1.89. The polymerization of the methacrylate macromonomer proceeds at a high rate and with a nearly quantitative conversion. The replacement of 10–80 mol % CuBr with CuBr<sub>2</sub> appreciably decelerates polymerization and decreases polydispersity to 1.14–1.21, while the experimental and calculated values of chain lengths remain equal. This finding indicates a higher level of process control. The polymer networks thus prepared manifest the Gaussian elastic behavior, as is evident from the relationship between the elastic modulus  $G$  and the swelling degree  $Q$  that is consistent with the classical prediction  $G \sim Q^m$ , where  $m = -1/3$ . Within the framework of the accepted model of networks of this type, this fact suggests the short length of polymethacrylate chains. In addition, the relationship between the time of attainment of the gelation point and the composition of the initiation system agrees with the atom-transfer controlled polymerization mechanism. The efficiencies of various radical polymerization methods for controlling the network structure are compared.