

УДК 541(64+515):542.952

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА УПРУГОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ ОБЫЧНОЙ К КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

© 2006 г. С. И. Козлов, К. С. Казанский

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова

Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.11.2005 г.

Принята в печать 22.12.2005 г.

В середине 90-х годов XX века радикальная полимеризация метакрилатных бисмакромономеров ПЭО в водной среде была впервые применена при получении гидрогелей ПЭО, что имело неоспоримые преимущества перед ранее применяемыми методами. Последующие работы продемонстрировали совершенно новые перспективы такого подхода в дизайне гидрогелей ПЭО [1, 2].

Особенностью сеток, образующихся из макромономеров, является наличие в их структуре полиметакрилатных узловых цепей, длина которых (иначе говоря, функциональность) при традиционной радикальной полимеризации обычно велика. Соединение концов множества цепей ПЭО в таком узле, подобном цилиндрической щётке, ввиду топологических ограничений порождает аномалии в упругости сеток, которые в той или иной мере негауссовые [3]. Анализ этого явления в рамках корреляций модуля упругости G геля со степенью набухания Q в виде

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

показал [4], что знак и величина m закономерно связаны с условиями синтеза сетки, стремясь к классическому значению $m = -1/3$ [5] по мере уменьшения длины узла.

Цель настоящей работы – синтез такого рода сеток с узлами низкой функциональности путем контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (РППА, в английской терминологии ATRP) и их предварительная характеристика.

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

Экспериментально установлено, что РППА бисмакромономера ПЭО 4000 при комнатной температуре в водной среде приводит к гидрогелям, четко демонстрирующим классическое упругое поведение в отличие от обычной радикальной полимеризации того же макромономера. Это различие иллюстрирует рис. 1, где сопоставлены корреляции $G(Q)$ в рамках уравнения (1).

Условия и результаты опытов даны в таблице. РППА проводили, используя макроинициатор на основе метилового эфира ПЭГ с бромизобути-

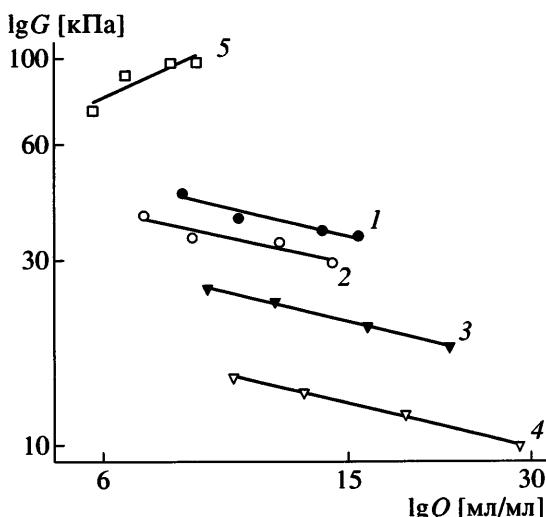


Рис. 1. Биологарифмические зависимости модуля упругости G от степени набухания Q гидрогелей, полученных РППА (1–4) и обычной радикальной полимеризацией [6] (5) бисметакрилата ПЭО 4000. Номера кривых 1–4 соответствуют номерам опытов в таблице.

Условия синтеза и свойства гидрогелей, получаемых РППА бисмакромономера 4000*

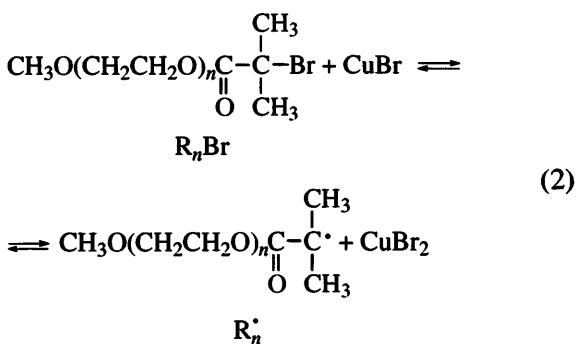
Опыт, №	$\text{CuBr}_2 : \text{CuBr}$, мол. %	P_n , расчет	τ_G , мин	Q_0 , мл/мл	G_0 , кПа	m	$n_c^0 \times 10^5$, моль/мл	Золь-фракция, %
1	0 : 100	5	1	6.9	46.2	-0.37	1.83	5.2
2	0 : 100	10	5	6.95	38.5	-0.35	1.55	3.1
3	50 : 50	5	21	6.9	28.3	-0.39	1.10	7.3
4	70 : 30	5	47	6.9	17.4	-0.38	0.67	9.8

Примечание. t_G – время гелеобразования, Q_0 и G_0 – степень набухания и модуль упругости геля в состоянии приготовления, m – показатель степени в уравнении (1), n_c^0 – концентрация эластически активных цепей в исходном состоянии геля, оцененная по уравнению $G = RT n_c^0 Q_0^{1/3} Q^{-1/3}$ [5]; расчет из содержания диметакрилатов ПЭО в макромономере дает $n_c^0 = 2.85 \times 10^{-5}$ моль/см³.

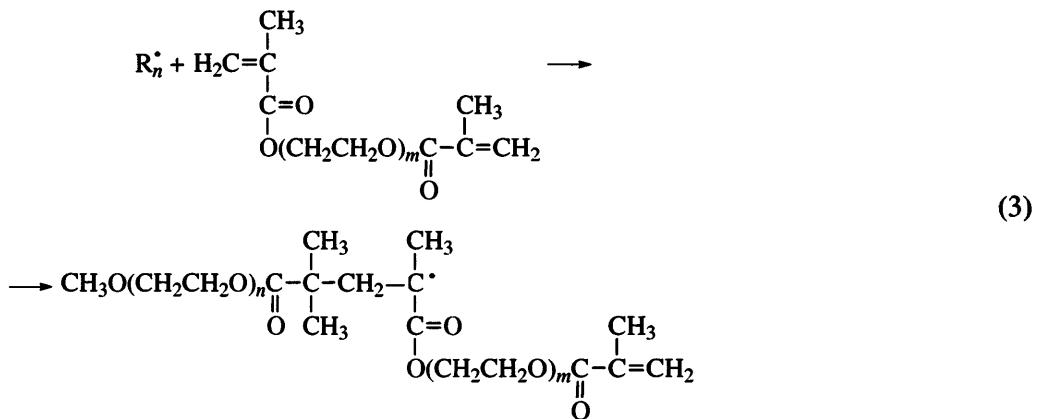
* При 23°C в течение 32 ч в водной среде; концентрации макромономера 17.6 мас. %, метакрилатных групп 0.07 моль/л; соотношение $[R_nBr] : [CuBr + CuBr_2] : [BiPy] = 1 : 1 : 2$.

рильной концевой группой (R_nBr), наиболее эффективной в РППА метакрилатов [7]. Компоненты инициирующей системы $\text{R}_n\text{Br}-\text{CuBr}/\text{CuBr}_2-2,2'-\text{бипиридин}$ (**BiPy**) были взяты в соотношении 1 : 1 : 2; другие детали эксперимента приведены ниже.

Механизм РППА всесторонне проанализирован в обзоре Matyjaszewski [7]. Ключевым в нем является равновесие переноса атома, которое в применении к данному случаю имеет вид



Равновесие (2) вовлекает весь исходный бромид в реакцию роста цепи с макромономером



В приведенной схеме $n = 38$, $m \approx 90$. Свободные макрорадикалы также участвуют в равновесиях, подобных (2). Вторая метакрилатная группа вошедшего в цепь макромономера может прореагировать с другим макрорадикалом или со своим собственным, образуя соответственно эластические активные цепи или цикл.

Малая величина константы этого равновесия (10^{-7} – 10^{-10}) обеспечивает низкую концентрацию

макрорадикалов и исключает их бимолекулярную гибель [7]. В результате РППА аналогична “живой” полимеризации, и длина цепи определяется соотношением концентраций полимеризуемых групп (M) и органического бромида, т.е. P_n (расчет) = $[M]/[R_nBr]$. Расчетные значения длины узловой цепи сетки даны в таблице.

Без добавок CuBr_2 (опыты 1 и 2) РППА протекает весьма быстро, так что гель-точка достига-

ется за несколько минут. Доля золь-фракции близка к содержанию исходного ПЭГ в макромономере [6], что указывает на почти количественное вхождение макромономера в сетку. Высокая скорость РППА в указанных опытах может, однако, вызывать сомнения в должной степени контроля, как это действительно показано в работе [8].

Введение CuBr_2 (опыты 3 и 4) сдвигает равновесие (2) влево, снижает концентрацию свободных радикалов и замедляет полимеризацию. Об этом свидетельствует закономерный рост времени гелеобразования, повышение доли золь-фракции, а также снижение величины G_0 геля и расчетной из нее концентрации эластически активных цепей n_c^0 .

Интерес в настоящей работе был все же сконцентрирован на упругости гелей с низкой и контролируемой функциональностью узлов сетки. Как видно из таблицы, для всех полученных образцов характерно классическое упругое поведение: наклон прямых на рисунке близок к $m = -1/3$ независимо от расчетной длины цепи и состава инициирующей системы. В рамках используемой физической модели сетки [4] переход от аномальной к классической упругости происходит в области, где полиметакрилатная узловая цепь сравнима по длине с межузловой цепью ПЭО ($m \approx 90$). Не удивительно в связи с этим, что все образцы проявляют гауссову упругость, так как расчетные значения длины узлов цепи заведомо ниже.

Полученные данные подтверждают, таким образом, справедливость модели сеток, образующихся при полимеризации концевых групп макромономеров [4], и возможности РППА в вариации функциональности узлов в них. Важно отметить, что в этих сетках цепи обоих типов (узловые и межузловые) должны иметь узкое распределение по длинам. Такие сетки, как мы полагаем, созданы впервые.

Синтез и характеристика бисмакромономера ПЭО 4000 с метакрилатными концевыми группами (1.6 групп на макромолекулу), а также его радикальная полимеризация описаны в работе [6]. 2-Бром-изобутират метилового эфира ПЭГ 2000, используемый как макроинициатор, получали реакцией метилового эфира ПЭГ с 2-бром-изобутирилбромидом ("Aldrich") и характеризовали элементным анализом (4.2% Br против 4.3% по теории). Подготовку веществ, приготовление и смешение растворов осуществляли методами вакуумной техники. На конечной стадии водный раствор CuBr , CuBr_2 и BiPy (все фирмы "Aldrich") вводили при перемешивании в водный раствор смеси $R_n\text{Br}$ с макромономером. Эволюция цвета соответствовала известной из литературы [8]. Методика препарирования гидрогелей, измерения величин Q , G и функций $G(Q)$ также описана в работе [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazanskii K.S. // Macromol. Symp. 2001. V. 174. P. 373.
2. Lutz P.J. // Macromol. Symp. 2001. V. 164. P. 277.
3. 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.
4. Dubrovskii S.A., Lagutina M.A., Vasiljev V.V. // Macromol. Symp. 2003. № 200. P. 147.
5. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press, 1953. P. 492.
6. Казанский К.С., Ракова Г.В., Козлов С.И., Стегнно Е.В., Lapienis G. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 3. С. 390.
7. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
8. Perrier S., Armes S.P., Wang X.P., Malet F., Haddleton D.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2001. V. 39. № 10. P. 1696.