

## Физико-химические свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов Physicochemical properties of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates

М.В. САВИНОВА<sup>1</sup>, К.В. ШИРШИН<sup>1,2</sup>, Е.А. БОЛЬШАКОВА<sup>1</sup>, А.С. СИМАГИН<sup>1</sup>,  
Д.М. КАМОРИН<sup>1,3</sup>, Т.А. РЯБОВА<sup>1</sup>, О.А. КАЗАНЦЕВ<sup>1</sup>

M.V. SAVINOVA<sup>1</sup>, K.V. SHIRSHIN<sup>1,2</sup>, E.A. BOL'SHAKOVA<sup>1</sup>, A.S. SIMAGIN<sup>1</sup>,  
D.M. KAMORIN<sup>1,3</sup>, T.A. RYABOVA<sup>1</sup>, O.A. KAZANTSEV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>2</sup> АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом»,  
Россия, г. Дзержинск Нижегородской области

<sup>3</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Россия, г. Нижний Новгород

<sup>1</sup> Nizhny Novgorod State Technical University named by R.E. Alekseev, Russia, Nizhny Novgorod

<sup>2</sup> V.A.Kargin Polymer Research Institute, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod region

<sup>1</sup> Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Russia

shirshin@mail.ru

В данном обзоре обобщены литературные данные по физико-химическим свойствам олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. Рассмотрено влияние строения этих макромономеров на их растворимость, склонность к ассоциации в растворах, межфазную активность, реакционную способность в реакциях катализируемого кислотами и основаниями гидролиза, радикальной гомо- и сополимеризации.

**Ключевые слова:** олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты, амфифильные свойства, гидрофильно-липофильный баланс, ассоциация, гидролиз, водные растворы, радикальная полимеризация

This review summarizes the literature data on the physicochemical properties of oligo(ethylene glycol) (meth)acrylates. The influence of the structure of these macromonomers on their solubility, tendency to association in solutions, interfacial activity, reactivity in reactions of acid- and base-catalyzed hydrolysis, radical homo- and copolymerization is considered.

**Keywords:** oligo(ethyleneglycol) (meth)acrylates, amphiphilic properties, hydrophilic-lipophilic balance, association, hydrolysis, aqueous solutions, radical polymerization

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-12-17

### Введение

Олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты (ОЭГ(М)А), общая структурная формула которых показана на рис. 1, представляют собой группу активных в радикальной полимеризации макромономеров, которые могут иметь значительно отличающиеся гидрофильно-гидрофобные свойства благодаря изменению количества оксиэтильных звеньев в олигоэтиленгликолевом фрагменте ( $n$ ) и возможности варьирования концевой группы в спиртовой части молекулы (R) – гидроксильной, метильной или высшей алкильной. Далее в тексте гидроксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты обозначены как ГОЭГМ, метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты – МОЭГМ, высшие алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилаты – ВАОЭГМ (с указанием количества атомов углерода в радикале R перед аббревиатурой), во всех случаях после аббревиатуры указано значение  $n$ . В ряде случаев для сравнения представлены данные для этиленгликольметакрилата (ЭГМ), содержащего только одну оксиэтильную группу ( $n = 1$ ).

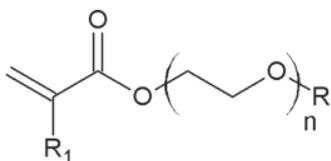


Рис. 1. Общая структура олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов, где R = OH, CH<sub>3</sub> или высшая алкильная группа; R<sub>1</sub> = H или CH<sub>3</sub>.

В последние десятилетия такие макромономеров получили большое промышленное и научное распространение благодаря доступности исходного сырья, довольно простой технологии синтеза и,

главное, возможности получать на их основе полимеры с разнообразными и, зачастую, уникальными свойствами. Такие свойства определяются амфифильностью (со)полимеров ОЭГ(М)А (поскольку они содержат и гидрофобные, и гидрофильные фрагменты), а также их архитектурой. Фактически полимеры с высоким содержанием звеньев ОЭГ(М)А с большим значением  $n$  являются молекулярными щетками, которые могут быть легко синтезированы методом «прививка через» (grafting through) [1, 2].

Наиболее известными макромономерами рассматриваемого типа являются МОЭГМ, разнообразные полимеры на основе которых интенсивно изучаются уже более 40 лет. В частности, водорастворимые анионные сополимеры МОЭГМ являются в настоящее время наиболее востребованными в промышленности пластифицирующими добавками в цементные смеси [3, 4]. Обладающие термочувствительными свойствами и способные к образованию в водных растворах белковоподобных одномолекулярных мицелл амфифильные сополимеры МОЭГМ считаются одними из наиболее перспективных видов наноконтейнеров для целевой доставки лекарственных веществ в организме (по этим направлениям опубликованы обзоры [5, 6]), а также рассматриваются как потенциальная основа ферментоподобных каталитических систем нового поколения [7, 8]. Гидрофобные полимеры на основе ВАОЭГМ изучены гораздо меньше и предложены, в частности, в качестве диспергирующих присадок к моторным маслам [9], загустителей органических растворов [10], теплосберегающих материалов с обратимо изменяющимся фазовым состоянием [11, 12], мембран для разделения газов [13, 14].

В отличие от регулярной публикации обзоров по различным свойствам полимеров ОЭГ(М)А [15–21], данные по физико-химическим свойствам исходных макромономеров ранее не обобщались. В то же время эти свойства имеют важное значение при очистке макромономеров, их хранении, выборе условий полимеризации, предсказании свойств получаемых полимеров. В данном обзоре рассмотрено влияние строения ОЭГ(М)А на их растворимость, склонность к ассоциации в растворах, межфазную активность, реакционную способность в реакциях катализируемого кислотами и основаниями гидролиза, радикальной гомо- и сополимеризации.

1. Свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов в растворах

ОЭГ(М)А с концевыми гидроксильными и метильными группами являются гидрофильными соединениями, которые хорошо растворяются в воде и других полярных растворителях, ароматических углеводородах, но не растворяются в гексане, в то время как ВАОЭГМ, содержащие гидрофобные высшие алкильные группы, растворяются в ацетонитриле, хлороформе, циклогексане, ароматических углеводородах и не растворяются в воде. Благодаря наличию гидрофильных олигоэтиленгликолевых и гидрофобных высших алкильных и (или) метакрилоильных фрагментов, ОЭГ(М)А проявляют амфифильные свойства, и их можно отнести к классу поверхностно-активных мономеров (сурфомеров).

Таблица 1. Строение, коэффициенты распределения *P* в системе вода-гексан и расчетные значения ГЛБ ОЭГМ общей формулы  $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nR$ .

№	Мономер	<i>P</i>	ГЛБ <sub>р</sub>	Литература
1	ЭГМ	32,75	10,21	[22]
2	ГОЭГМ-6	17,82	11,86	[22]
3	МОЭГМ-7	65,03	9,81	[23]
4	МОЭГМ-12	105,16	11,46	[23]
5	МОЭГМ-22	125,48	14,76	[23]
6	C <sub>12-14</sub> ОЭГМ-3	0,06	2,59	[23]
7	C <sub>12-14</sub> ОЭГМ-7	0,11	4,11	[23]
8	C <sub>12-14</sub> ОЭГМ-10	0,14	5,10	[23]
9	C <sub>16-18</sub> ОЭГМ-12	0,10	3,86	[23]

В работах [22–25] для оценки амфифильных свойств ОЭГ(М)А был применен разработанный для расчета ГЛБ оксипропановых спиртов метод Дэвиса [26]. Полученные для макромономеров расчетные значения ГЛБ<sub>р</sub> представлены в табл. 1. Там же показаны их коэффициенты распределения *P* (равные отношению равновесных концентраций мономеров в воде и в гексане в соответствующей двухфазной системе), поскольку такие коэффициенты часто используются для определения ГЛБ. С хорошей сходимостью (рис. 2) была установлена следующая корреляция [23]:

$$ГЛБ_r = 1,18 \ln P + 6,95. \quad (1)$$

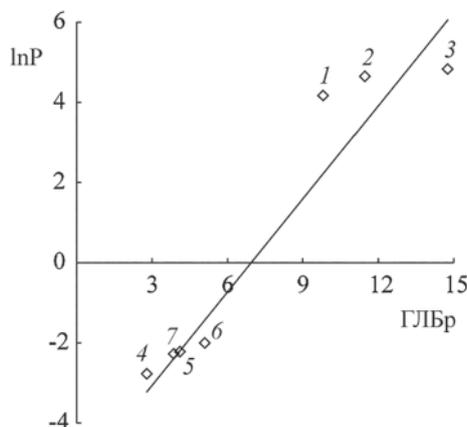


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения *P* макромономеров от значений их ГЛБ<sub>р</sub>: 1 – МОЭГМ-7, 2 – МОЭГМ-12, 3 – МОЭГМ-22, 4 – C<sub>12-14</sub>ОЭГМ-3, 5 – C<sub>12-14</sub>ОЭГМ-7, 6 – C<sub>12-14</sub>ОЭГМ-10, 7 – C<sub>16-18</sub>ОЭГМ-12.

Для гидрофильных ОЭГ(М)А растворимость в водно-солевых растворах значительно снижается при повышении температуры. Так, для гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата с молекулярной массой 1000 коэффициенты распределения между этилацетатом и

водным раствором NaCl при низких концентрациях соли близки к нулю, а при высоких – резко повышаются (рис. 3) [27].

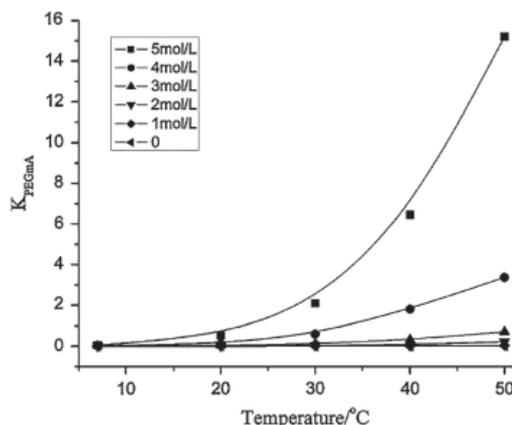


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата в смеси этилацетат-водный раствор NaCl от температуры и концентрации соли [27].

Показано [25], что поверхностное натяжение в водных растворах ОЭГМ снижается в ряду: ГОЭГМ-6 > МОЭГМ-8 > МОЭГМ-12 > МОЭГМ-23 >> ЭГМ, а по значениям межфазного натяжения в системе вода-гексан мономеры составили другой ряд: МОЭГМ-23 > МОЭГМ-12 > ГОЭГМ-6 > МОЭГМ-8 >> ЭГМ. В соответствии с методом [28] для рассматриваемых мономеров в системе вода-гексан были определены стандартная свободная энергия распределения ( $\Delta f_{part}$ ) и стандартная свободная энергия адсорбции на границе этих фаз ( $\Delta f_{ads}$ ) [22, 24, 29].

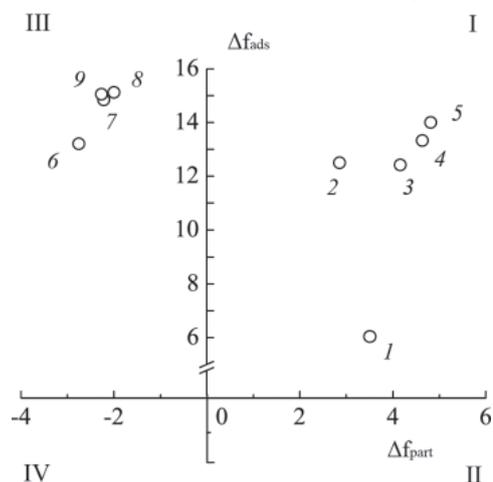


Рис. 4. Расположение ОЭГМ на двумерной диаграмме межфазной активности и распределения вещества в смеси вода-гексан для мономеров (нумерация соответствует табл. 1).

Полученные параметры определили положение мономеров на диаграмме амфифильности (рис. 4), причем все гидрокси- и метоксипроизводные оказались в секторе (I), соответствующем гидрофильным межфазно активным соединениям, а все ВАОЭГМ – в секторе (III), соответствующем гидрофобным межфазно активным веществам (III). Установлено также [24], что ВАОЭГМ проявляют более высокую межфазную активность по сравнению с МОЭГМ (при близких значениях *n*), и макромомеры обоих типов усиливают ее по мере повышения *n*.

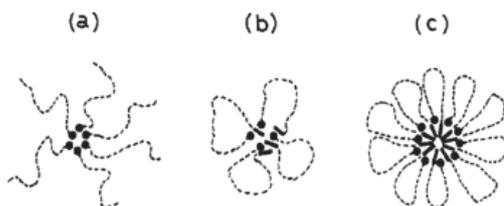


Рис. 5. Модели мицелл АОЭГМ, содержащих следующие радикалы R: C<sub>1</sub> (a), n-C<sub>4</sub> или трет-C<sub>4</sub> (b), n-C<sub>8</sub> или n-C<sub>18</sub> (c). Обозначения: • (метакрилоильный фрагмент), – (радикал R), ---- (олигоэтиленгликолевая цепь) [30].

Подобно классическим ПАВ, ОЭГ(М)А способны к самоорганизации с образованием мицелл в водных растворах. Согласно [30],

в случае МОЭГМ преимущественно образуются простые мицеллы (рис. 5а), состоящие из гидрофильной оксиэтилированной оболочки и гидрофобного ядра, в котором сосредоточены метакрилоильные фрагменты; ВАОЭГМ образуют петлеобразные («цветкоподобные») мицеллы меньшего размера (их варианты показаны на рис. 5б и 5с). Для водных растворов высших алкоксилиго(этиленгликоль)акрилатов (ВАОЭГА) предположено образование мицелл с ядром из алкильных групп и расположением акрилоильных фрагментов в гидрофильной оболочке (в связи с их меньшей гидрофобностью по сравнению с метакрилоильными) (рис. 6) [31].

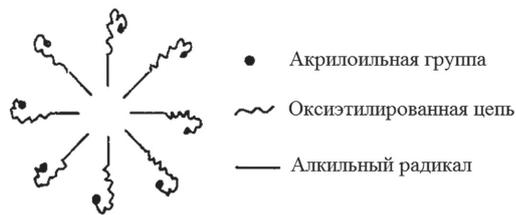


Рис. 6. Модель мицелл ВАОЭГА ( $R = C_{16}-C_{18}$ ,  $n = 10-20$ ) в водных растворах [31].

В работе [32] с помощью метода тензиометрии показано, что широко распространенные неионогенные ПАВ – оксиэтилированные высшие жирные спирты (ВЖС) с алкильными группами  $R = C_{12}-C_{18}$  и степенью оксиэтилирования  $n = 12-40$  – имеют более низкие значения ККМ по сравнению с ВАОЭГА (с аналогичными  $R$  и  $n$  в спиртовой части молекулы), см. табл. 2. Очевидной причиной этого является влияние акрилоильного фрагмента, поскольку сравниваемые вещества отличаются лишь его наличием или отсутствием. Для обоих типов ПАВ (при одинаковых алкильных группах  $C_{12}-C_{14}$ ) возрастание доли оксиэтильных звеньев приводит к росту ККМ, а при увеличении  $R$  до  $C_{18}$  наблюдается ее заметное снижение, но величина ККМ стабилизируется при значениях  $n = 30$  и более.

Таблица 2. Значения ККМ для оксиэтилированных ВЖС и ВАОЭГА с аналогичными строением  $R$  и значением  $n$  [32].

R	n	ККМ, $10^{-5}$ моль/дм <sup>3</sup>	
		ВЖС	ВАОЭГА
$C_{12}-C_{14}$	12	8,9	4,5
$C_{12}-C_{14}$	14	10,0	5,3
$C_{12}-C_{14}$	20	11,2	6,7
$C_{12}-C_{14}$	30	31,6	13,3
$C_{18}$	30	2,8	1,3
$C_{18}$	40	3,2	1,4

Изучение водных растворов олиго(этиленгликоль)метакрилатов методами вискозиметрии, ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования [25] показало взаимосвязь вида изотерм вязкости с общей степенью участия карбонильных групп в ассоциативных взаимодействиях, а также с преобладанием водородных связей  $C=O \dots H-O$  или  $O-H \dots O(=C) \dots H-O$ , где  $OH$  – гидроксильная группа воды или макромономера (в случае ГОЭГМ). Выявлено, что при высоких концентрациях образуются высокоструктурированные растворы, в которых практически все молекулы воды связаны с молекулами мономеров водородными связями.

## 2. Химические свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

### 2.1 Особенности гидролиза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

В нескольких работах была исследована устойчивость к гидролизу водорастворимых ОЭГ(М)А, т.е. содержащих концевую гидроксильную, метильную или этильную группу. Скорость гидролиза сложных эфиров зависит, в первую очередь, от pH. Кроме того, влияние могут оказывать строение эфиров, их концентрация, наличие и концентрация добавок. В нейтральной водной среде гидролиз (мет)акрилатов, содержащих одну или несколько оксиэтильных групп, практически не протекает, что показано на примере 2-гидроксиэтилметакрилата (ЭГМ) [33], 2-гидроксиэтилакрилата [34], 2-этоксиэтилметакрилата [34], МОЭГМ-9 [35].

В присутствии щелочи (pH 14) даже при низкой температуре (22°C) в сильно разбавленных водных растворах (0,1 моль/л) МОЭГМ-9 полностью гидролизует за 3 часа, а в сильно-кислой (pH 0) или умеренно щелочной среде (pH 10) скорости

его гидролиза довольно близки, причем исходный эфир расходуется примерно за 85 суток [35]. В слабощелочной среде (pH 8,8) для разбавленных растворов гидролиз половины 2-гидроксиэтилакрилата проходит гораздо быстрее, чем 2-этоксиэтилметакрилата (12 и 33 дня соответственно), т.е. акриловый эфир гидролизует за значительно более активнее [34].

В практическом плане важной является гидролитическая стабильность ОЭГ(М)А в концентрированных водных растворах. В ряде случаев в таких условиях наблюдалось усложнение закономерностей гидролиза. В широком интервале начальных концентраций ЭГМ (5–80% мас.) после введения NaOH, взятой в недостатке по отношению к мономеру, через несколько минут происходит эквивалентное количеству щелочи образование метакриловой кислоты (продукта гидролиза), которая нейтрализует щелочь, и гидролиз резко тормозится [33, 36]. Если изначально ввести NaOH в избытке по отношению к ЭГМ, то за несколько минут происходит полное расходование мономера.

Эффект концентрации ЭГМ при этом не проявляется. Но при исследовании гидролиза ОЭГ(М)А при катализе NaOH (0,4 ммоль/г) был выявлен концентрационный эффект – скорость реакции резко снижается в высококонцентрированных растворах макромономера [36]. Так, для 50%-ного водного раствора расход МОЭГМ-12 через 3 мин составил 89%, а в 83%-ном растворе макромономера гидролиз подверглось всего 6% эфира за то же время. Вероятной причиной является описанная в [25] высокоорганизованная структура концентрированных водных растворов МОЭГМ.

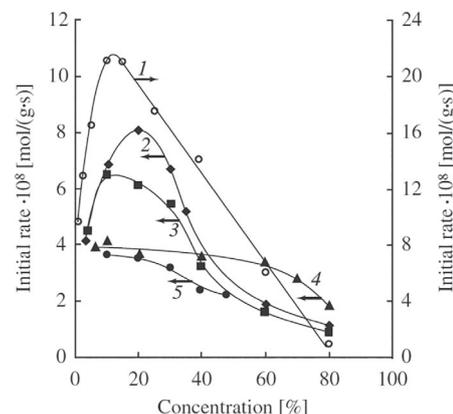


Рис. 7. Зависимость начальной скорости гидролиза от исходной концентрации ЭГМ (1), ГОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-22 (5). Катализатор: N,N-диметил-N-оксиэтиламин (0,4 ммоль/г);  $t = 80^\circ C$  [36].

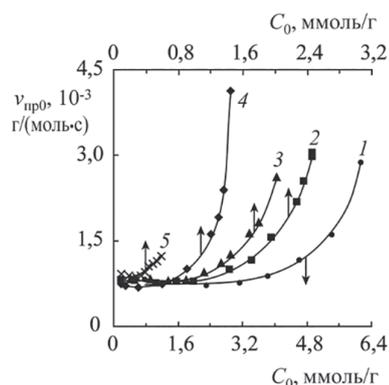


Рис. 8. Зависимость приведенной начальной скорости гидролиза от исходной мольной концентрации ЭГМ (1), ГОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5). Катализатор –  $H_2SO_4$  (0,4 ммоль/г),  $t = 80^\circ C$  [37].

Концентрационные эффекты наблюдались и в случае катализа гидролиза третичными аминами (рис. 7) [36]. На начальном этапе увеличения концентрации мономеров (до 15–20% мас.) скорость гидролиза значительно возрастает и достигает максимума (для ОЭГМ со значениями  $n = 1-8$ ) или изменяется незначительно (для ОЭГМ со значениями  $n = 12-22$ ). При дальнейшем повышении концентраций скорость гидролиза значительно уменьшается, причем при концентрациях около 80% мас. скорость реакции становится довольно близкой для мономеров разного строения. Снижение

скорости гидролиза в концентрированных растворах ОЭГМ объяснено авторами [36] уменьшением в таких условиях подвижности реагентов в структурированных растворах и снижением в концентрированных растворах значений pH (т.е. уменьшением фактических концентраций гидроксил-ионов, катализирующих реакцию).

При катализе сильными кислотами ( $H_2SO_4$  или органической сульфокислотой) кинетические кривые гидролиза ЭГМ, ГОЭГМ-6, МОЭГМ-8, МОЭГМ-12 и МОЭГМ-23 [37] близки к линейным до достижения высоких конверсий, что указывает на отсутствие заметного дополнительного каталитического вклада образующейся метакриловой кислоты. В то же время при катализе слабой карбоновой кислотой скорость гидролиза резко снижается, но зафиксирован эффект самоускорения по мере накопления продукта. Для катализа сильными кислотами показано, что тип концевой группы (ОН или  $CH_3$ ) и значения  $n$  мономеров не влияют на их устойчивость к гидролизу при низких исходных концентрациях, однако в концентрированных растворах для всех мономеров зафиксировано показанное на рис. 8 резкое увеличение приведенной начальной скорости реакции (причем начинается оно при различных начальных концентрациях мономеров).

## 2.2. Радикальная (со)полимеризация олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов

ОЭГ(М)А проявляют высокую активность как в неконтролируемой радикальной полимеризации, так и в различных вариантах контролируемых режимов полимеризации [17, 21], причем особенности ассоциации макромономеров способны значительно влиять на протекание реакции. Так, установлена [38] высокая скорость гомополимеризации ВАОЭГМ ( $R = C_{12}-C_{18}$ ,  $n = 11-23$ ) в водной среде – конверсия макромономеров достигала 75–100% за 1 ч, в то время как в углеводородах реакция протекает гораздо медленнее (конверсия 20% за 10 ч), рис. 9. При этом в воде скорость полимеризации возрастает с увеличением гидрофобности ВАОЭГМ (при увеличении длины R), в циклогексане, наоборот – она увеличивается по мере роста гидрофильности таких макромономеров, а в бензоле не было выявлено влияние их строения на реакцию. Такие различия объяснены авторами [30, 38] образованием макромономерами в воде «прямых» мицелл (с концентрированием  $C=C$ -связей в ядре), в циклогексане – «обратных» мицелл (с рассредоточенным расположением винильных групп в гидрофобных оболочках), в то время как в бензоле агрегация значительно ослаблена.

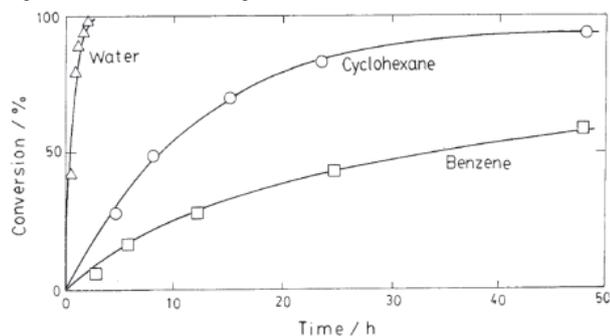


Рис. 9. Пример кинетических кривых гомополимеризации  $C_{12}$ ОЭГМ-14. Растворитель:  $\Delta$  – вода,  $\circ$  – циклогексан,  $\square$  – бензол;  $[M]_0 = 45$  ммоль/л [38].

В то же время для макромономеров акрилового ряда ( $R = C_{16}-C_{18}$ ,  $n = 10, 20$ ) гомополимеризация в воде (при  $60^\circ C$ ) проходит с довольно низкой скоростью и приводит к образованию низкомолекулярных полимеров (практически олигомеров), а в бензоле реакция вообще не протекает [31]. Авторы связали низкую реакционную способность ВАОЭГМ в водной среде с образованием «прямых» мицелл, имеющих рассредоточенное расположение винильных групп в гидрофильных оболочках (рис. 6).

Закономерности радикальной (неконтролируемой или в режиме RAFT) сополимеризации МОЭГМ с гидрофильными сомономерами, метакриловой кислотой (МАК) или акриловой кислотой (АК), изучены в работах [39–43]. Представленные в табл. 3 данные показывают, что во всех парах с участием АК более активным является макромономер. В парах с МАК соотношение активностей зависит от растворителя; кроме того, зафиксировано снижение активности МОЭГМ при возрастании  $n$  от 5 до 45.

Таблица 3. Относительные активности МОЭГМ ( $M_1$ ) при радикальной сополимеризации с (мет)акриловой кислотой ( $M_2$ ).

$M_2$	$n$	Растворитель	$r_1$	$r_2$	Литература
МАК	5	$D_2O$ /диоксан (3:7 мас.)	0,81	0,60	[39]
МАК	5	$D_2O$ /диоксан (3:7 мас.)	0,59*	0,68*	[39]
МАК	45	$D_2O$ /диоксан (3:7 мас.)	0,31	1,83	[39]
МАК	45	$D_2O$ /диоксан (3:7 мас.)	0,40*	0,87*	[39]
МАК	5	ДМСО	0,98	0,75	[40]
МАК	23	вода	1,02	1,03	[41]
МАК	23	вода/этанол (1:1 мас.)	3,6	2,0	[41]
АК	11	бутанол	2,81*	0,36*	[42]
АК	45	бутанол	2,02*	0,49*	[42]
АК	23	вода	1,17	0,07	[43]

\* RAFT-полимеризация.

Влияние значений  $n$  в молекулах ОЭГ(М)А было зафиксировано в ряде случаев и при сополимеризации макромономеров с гидрофобными сомономерами другой природы. В работах [44–46] исследована неконтролируемая радикальная сополимеризация ОЭГМ различного строения с бензилметакрилатом (БЗМ) или стиролом методами растворной (бензол, гептан, ТГФ) или дисперсионной (в водной среде) полимеризации. Природа растворителя и строение ОЭГМ значительно влияют на соотношение активностей сомономеров. При увеличении числа оксиэтильных звеньев в макромономере их относительная активность снижается, что объясняется авторами усиливающимся отталкиванием между полярными олигоэтиленгликолевыми цепочками макромономеров и растущих макрорадикалов. По сравнению с МОЭГМ, ВАОЭГМ проявляли более высокую активность при сополимеризации с БЗМ (в бензоле) и со стиролом (в воде), но были менее активны при сополимеризации со стиролом в ТГФ. В условиях дисперсионной полимеризации реакционная способность макромономеров была значительно выше в паре со стиролом (по сравнению с БЗМ). При дисперсионной полимеризации ГОЭГМ-51 и стирола в системе вода-этанол [47] установлена практически постоянная скорость расходования макромономера вплоть до 80%-ной конверсии стирола с дальнейшим ускорением, что характерно для процессов эмульсионной полимеризации и может быть связано с наличием ПАВ-свойств у ОЭГМ и образующихся полимеров, содержащих амфифильные звенья макромономеров.

Таблица 4. Относительные активности ОЭГМ ( $M_1$ ) при их радикальной сополимеризации с алкил(мет)акрилатами ( $M_2$ ).

$M_1$		$M_2$	Растворитель	$r_1$	$r_2$	Литература
R	$n$					
ОН	9	ММА	анизол : метанол (9 : 1 об.)	1,27*	0,79*	[54]
C1	7	ДДМА	толуол	1,17	1,16	[51]
C2	1	ММА	1,4-диоксан	0,84	0,77	[53]
C2	1	ДДМА	толуол	1,26	0,82	[56]
C12	7	ДДМА	толуол	1,19	1,00	[51]
C1	23	ОДА	анизол : о-ксилол (1 : 1 об.)	1,30*	0,58*	[52]
C12	9	ДА	толуол	0,88	0,25	[51]

\* ATRP-полимеризация.

Закономерности радикальной сополимеризации олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и алкил(мет)акрилатов (А(М)А) рассмотрены в работах [48–57]. При сополимеризации с алкилакрилатами метакриловые макромомеры были гораздо активнее [48, 51, 52], а в парах МОЭГМ (или ВАОГМ) – алкилметакрилат сомономеров имеют мало отличающиеся константы сополимеризации (табл. 4). Константы сополимеризации определялись при низких конверсиях, но и при высоких конверсиях были зафиксированы близкие скорости расхода сомономеров при неконтролируемой радикальной сополимеризации додецилметакрилата (ДДМА) и МОЭГМ-7 (или высшего  $C_{12}$ ОЭГМ-6) в толуоле [51], контролируемой сополимеризации МОЭГМ ( $n = 4,5$  или  $8,5$ ) с алкилметакрилатами (АМА), содержащими алкильные группы  $C_1-C_{18}$ , в толуоле [49, 50], сополимеризации МОЭГМ-23 и октадецилметакрилата (ОДМА) в смеси анизола и ксилола [52]. Близкая активность сомо-

номеров получена и при сополимеризации двух акриловых эфиров – додецилакрилата (ДДА) и МОЭГА-9 [48].

Эти данные соответствуют стандартным зависимостям при радикальной сополимеризации (мет)акриловых эфиров [58, 59]. Однако акриловый эфир был гораздо активнее метакрилового при сополимеризации гидроксиолиго(этиленгликоль)акрилата ( $n = 180$ ) и метилметакрилата (ММА) в среде ТГФ:  $r_{\text{ГОЭГА}} = 0,82$ ,  $r_{\text{ММА}} = 0,34$  [55]. Еще один нетривиальный результат был зафиксирован в работе [57] – при сополимеризации  $\text{C}_3\text{OЭГМ-47}$  и метилакрилата (МА) в бензоле происходит инверсия активностей сомономеров – до конверсии 40% несколько активнее расходуется макромономер, но затем гораздо более активным становится МА (рис. 10). Это было объяснено авторами более затрудненной диффузией молекул ОЭГМ в образующейся при высоких конверсиях вязкой мономерно-полимерной системе. Можно предположить, что в указанных двух случаях появление специфических зависимостей связано с очень высокими значениями  $n$  в макромономерах (а также, возможно, с наличием концевой гидроксильной группы в молекуле ГОЭГА).

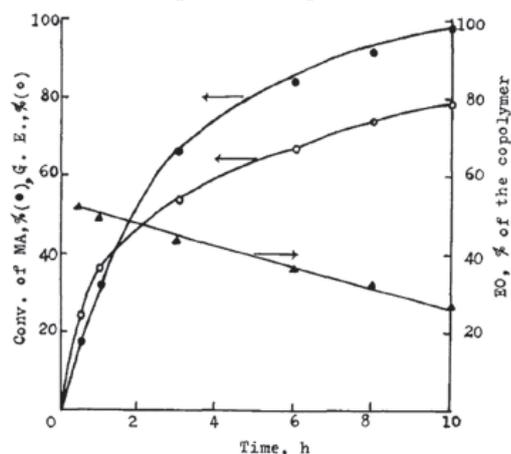


Рис. 10. Зависимость конверсии МА (●) и  $\text{C}_3\text{OЭГМ-47}$  (○), а также состава образующегося сополимера (содержания в нем этокси-звеньев) от времени сополимеризации, растворитель – бензол [57].

При сополимеризации в толуоле МОЭГМ-7 (или МОЭГМ-11) с ВАОЭГМ, содержащими разные алкильные группы R ( $\text{C}_{12}\text{OЭГМ-6}$ ,  $\text{C}_{12}\text{OЭГМ-9}$ ,  $\text{C}_{18}\text{OЭГМ-11}$ ), строение сомономеров практически не влияло на соотношение их относительных активностей, которые составили для МОЭГМ – 1,19–1,27, для ВАОЭГМ – 0,76–0,81 [51]. Аналогичное соотношение активностей макромономеров было получено при RAFT-сополимеризации МОЭГМ-7 и  $\text{C}_{12}\text{OЭГМ-6}$  в толуоле [60]. Авторы [51] предположили, что молекулы ВАОЭГМ несколько менее активны, поскольку, благодаря наличию высших алкильных групп, они образуют более стабильные ассоциативные структуры, что приводит к уменьшению их подвижности и снижению вероятности контакта винильной группы с растущим макрорадикалом.

Таким образом, особенностью радикальной растворной полимеризации с участием ОЭГ(М)А является существенное влияние их ассоциативных и диффузионных свойств, которые определяются строением этих мономеров (структурой радикалов R и  $\text{R}_1$ , значениями  $n$ ), а также природой растворителя и сомономера (в случае сополимеризации). Однако в разных работах представлены отличающиеся (в том числе, противоположные) интерпретации результатов, объясняющие влияние образующихся ассоциативных структур. Это может быть связано с тем, что структура формирующихся мономерных или мономерно-полимерных ассоциатов может определяться не только строением ОЭГ(М)А, но и их исходной концентрацией, а также природой растворителя, сомономера, температурой, составом образующихся сополимеров и другими факторами.

#### Благодарности

Исследование амфифильных свойств АОЭГМ выполнено в рамках стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (СП-954.2021.4), изучение закономерностей (со)полимеризации АОЭГМ – при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90213\20.

#### Литература

- Ivanov, I.V. Amphiphilic multicomponent molecular brushes / I.V. Ivanov, T.K. Meleshko, A.V. Kashina, A.V. Yakimansky // Russian Chemical Reviews. – 2019. – Vol. 88, N 12. – P. 1248–1290.
- Ильгач, Д.М. Использование методов контролируемой радикальной полимеризации для синтеза полимерных щеток / Д.М. Ильгач, Т.К. Мелешко, А.В. Якиманский // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2015. – Т. 57, №1. – С. 6–24.
- Xiang, S. Progresses in Synthesis of Polycarboxylate Superplasticizer / S. Xiang, Y. Gao, C. Shi // Advances in Civil Engineering. – 2020. – Art. ID 8810443. – P. [1–14].
- Zhang, J. Synthesis and properties of a novel amphoteric polycarboxylate superplasticizer / J. Zhang, B. Liao, Y. Meng et al. // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2020. – Vol. 41, N4. – P. 628–637.
- Kröger, A.P.P. Biocompatible Single-Chain Polymer Nanoparticles for Drug Delivery – a Dual Approach / A.P.P. Kröger, N. Hamelmann, A. Juan et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10, N37. – P. 30946–30951.
- Pia, A. Single-chain polymer nanoparticles in controlled drug delivery and targeted imaging / A. Pia, P. Kröger, M.J. Paulusse // J. Control. Release. – 2018. – Vol. 286. – P. 326–347.
- Rubio-Cervilla, J. Advances in Single-Chain Nanoparticles for Catalysis Applications / J. Rubio-Cervilla, E. Gonzalez, J. Pomposo // Nanomaterials. – 2017. – Vol. 7, N10, Art. 341. – P. [1–20].
- De-La-Cuesta, J. Enzyme-Mimetic Synthesis of PEDOT from Self-Folded Iron-Containing Single-Chain Nanoparticles / De-La-Cuesta, J., Asenjo-Sanz, I., Latorre-Sánchez et al. // European Polymer Journal. – 2018. – Vol. 109. – P. 447–452.
- Пат. 6475964 США. Motor oil with high dispersivity and good wear protection characteristics / Neudoerfl P., Pennewiss H., Renner G.; Roehm GmbH; заявл. 02.08.1995; опубл. 05.11.2002.
- Пат. 9243094 США. Thickening polymer for ionic oil phases free of monomers / Braun O., Ollagnier J.; SEPPIC SA; заявл. 09.12.2014; опубл. 26.01.2016.
- Meng, J. Fabrication and properties of poly(polyethylene glycol octadecylether methacrylate) / J. Meng, X. Tang, Z. Zhang et al. // Thermochimica Acta. – 2013. – Vol. 574. – P. 116–120.
- Zhang, Z. Thermo-regulated sheath/core submicron fiber with poly(diethylene glycol hexadecyl ether acrylate) as a core / Z. Zhang, X. Zhang, H. Shi et al. // Textile Research Journal. – 2015. – Vol. 86, N5. – P. 493–501.
- Park, C.H. A highly selective PEGBEM-g-POEM comb copolymer membrane for  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  separation / C.H. Park, J.H. Lee, J.P. Jung et al. // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 492. – P. 452–460.
- Park, C.H. Synthesis and application of PEGBEM-g-POEM graft copolymer electrolytes for dye-sensitized solar cells / C.H. Park, J.Y. Lim, J.H. Lee et al. // Solid State Ionics. – 2016. – Vol. 290. – P. 24–30.
- Vancoillie, G. Thermoresponsive poly(oligo ethylene glycol acrylates) / G. Vancoillie, D. Frank, R. Hoogenboom // Prog. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 39, N 6. – P. 1074–1095.
- Zhang, X. Recent development of brush polymers via polymerization of poly(ethylene glycol)-based macromonomers // X. Zhang, Y. Dai // Polym. Chem. – 2019. – Vol. 10, N18. – P. 2212–2222.
- Badi, N. Non-linear PEG-based thermoresponsive polymer systems / N. Badi // Prog. Polym. Sci. – 2017. – Vol. 66. – P. 54–79.
- Liu, M. Conformation–function relationships for the comb-shaped polymer pOEGMA // M. Liu, J.-C. Leroux, M.A. Gauthier // Prog. Polym. Sci. – 2015. – Vol. 48. – P. 111–121.
- Lutz, J.-F. Design of Oligo(ethylene glycol)-Based Thermoresponsive Polymers: an Optimization Study / J.-F. Lutz, A. Hoth, K. Schade // Designed Monomers and Polymers. – 2009. – Vol. 12, N4. – P. 343–353.
- Lutz, J.-F. Polymerization of Oligo(Ethylene Glycol) (Meth)Acrylates: Toward New Generations of Smart Biocompatible Materials / J.-F. Lutz // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, N11. – P. 3459–3470.
- Neugebauer, D. Graft copolymers with poly(ethylene oxide) segments / D. Neugebauer // Polymer International. – 2007. – Vol. 56, N12. – P. 1469–1498.
- Орехов, Д.В. Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.04 / Орехов Дмитрий Валерьевич. – Нижний Новгород, 2016. – 146 с.

23. Орехов, Д.В. Амфифильные свойства алкоксиолигоэтиленгликольметакрилатов и сополимеров на их основе / Д.В. Орехов, К.В. Ширшин, М.В. Савинова и др. // Пластические массы. – 2019. – №7–8. – С. 38–41.
24. Савинова, М.В. Синтез, термочувствительные и загущающие свойства гидрофобно-модифицированных водорастворимых (мет)акриловых полимеров : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Савинова Мария Владимировна. – Нижний Новгород, 2019. – 148 с.
25. Orekhov, D.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, M. Romyantsev et al. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 481. – P. 20–30.
26. Грицкова, И.А. Физико-химические свойства оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ / И.А. Грицкова, Р.М. Панич, С.С. Воюцкий // *Успехи химии*. – 1965. – Т. 34, №11. – С. 1989–2019.
27. Lei, J.-H. Separation of Monoester and Diester in the Esterification Product of Polyethylene Glycol and Acrylic Acid by the Weibull Method / J.-H. Lei, H. Li, A.-F. Zhang et al. // *Journal of Surfactants and Detergents*. – 2012. – Vol. 15, N1. – P. 117–121.
28. Okhapkin, I. Two-dimensional classification of amphiphilic monomers based on interfacial and partitioning properties. 1. Monomers of synthetic water-soluble polymers / I. Okhapkin, E. Makhaeva, A. Khokhlov // *Colloid Polym Sci.* – 2005. – Vol. 284, N2. – P. 117–123.
29. Kazantsev, O.A. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers / O.A. Kazantsev, D.M. Kamorin, D.V. Orekhov, A.P. Sivokhin // *Designed Monomers and Polymers*. – 2015. – Vol. 18, N4. – P. 378–384.
30. Ito, K. Poly(ethylene oxide) Macromonomers. 7. Micellar Polymerization in Water / K. Ito, K. Tanaka, H. Tanaka et al. // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24, N9. – P. 2348–2354.
31. Maiti, S. Aggregation and Polymerization of Amphiphilic Macromonomers with a Double Bond at the Hydrophilic Terminal / S. Maiti, P.R. Chatterji // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – Vol. 232, N2. – P. 273–281.
32. Ferguson, P. Preparation, characterization and use in emulsion polymerization of acrylated alkyl ethoxylate surface-active monomers / P. Ferguson, D.C. Sherrington, A. Gough // *Polymer*. – 1993. – Vol. 34, N15. – P. 3281–3292.
33. Kazantsev, O.A. Hydrolysis of 2-Hydroxyethyl Methacrylate in Concentrated Aqueous Solutions / O.A. Kazantsev, K.V. Shirshin, A.P. Sivokhin et al. // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2003. – Vol. 76, N8. – P. 1296–1298.
34. Freidig, A.P. Quantitative structure-property relationships for the chemical reactivity of acrylates and methacrylates / A.P. Freidig, H.J.M. Verhaar, J.L.M. Hermens // *Environ. Toxicol. Chem.* – 1999. – Vol. 18, N6. – P. 1133–1139.
35. Schönemann, E. Exploring the long-term hydrolytic behavior of zwitterionic polymethacrylates and polymethacrylamides / E. Schönemann, A. Laschewsky, A. Rosenhahn // *Polymers*. – 2018. – Vol. 10, Art. 639. – P. [1–23].
36. Kazantsev, O.A. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of oligo(ethylene glycol)- and aminecontaining methacrylic monomers / O.A. Kazantsev, D.V. Orekhov, A.P. Sivokhin et al. // *Designed Monomers and Polymers*. – 2017. – Vol. 20, N1. – P. 136–143.
37. Orekhov, D.V. Features of the acid-catalyzed hydrolysis of mono- and poly(ethylene glycol) methacrylates / D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev, A.P. Sivokhin, M.V. Savinova // *European Polymer Journal*. – 2018. – Vol. 100. – P. 18–24.
38. Ito, K. Poly(ethylene oxide) Macromonomers XI. Solvent Effects on Homopolymerization Rates / K. Ito, H. Kobayashi // *Polymer Journal*. – 1992. – Vol. 24, N2. – P. 199–204.
39. Krivorotova, T. Conventional free-radical and RAFT copolymerization of poly(ethylene oxide) containing macromonomers / T. Krivorotova, A. Vareikis, D. Gromadzki et al. // *Eur. Polym. J.* – 2010. – Vol. 46, N3. – P. 546–556.
40. Belleney, J. Terpolymerization of methyl methacrylate, poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate or poly(ethylene glycol) ethyl ether methacrylate with methacrylic acid and sodium styrene sulfonate: determination of the reactivity ratios / J. Belleney, G. Hélar, V. Migonney // *European Polymer Journal*. – 2002. – Vol. 38, N3. – P. 439–444.
41. Smith, B.L. Determination of monomer reactivity ratios for copolymerizations of methacrylic acid with poly(ethylene glycol) monomethacrylate / B.L. Smith, J. Klier // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1998. – Vol. 68, N6. – P. 1019–1025.
42. Khouzakoun, E. Self-association of double-hydrophilic copolymers of acrylic acid and poly(ethylene oxide) macromonomer / E. Khouzakoun, J.-F. Gohy, R. Jérôme // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45, N25. – P. 8303–8310.
43. Каморин, Д.М. Радиальная сополимеризация акриловой кислоты и метоксиполиэтиленгликольметакрилата в водном растворе / Д.М. Каморин, К.В. Ширшин, Д.В. Орехов и др. // Пластические массы. – 2017. – №1–2. – С. 6–8.
44. Ito, K. Poly(ethylene oxide) macromonomers / K. Ito, S. Yokoyama, F. Arakawa et al. // *Polymer Bulletin*. – 1986. – Vol. 16, N4. – P. 337–344.
45. Ito, K. Reactivity of Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Radical Copolymerization / K. Ito, H. Tsuchida, A. Hayashi et al. // *Polymer Journal*. – 1985. – Vol. 17, N7. – P. 827–839.
46. Ito, K. Poly(ethylene oxide) macromonomers 5. Dodecyloxy poly(ethylene glycol) methacrylate as an amphiphilic macromonomer for dispersion polymerization / K. Ito, S. Yokoyama, F. Arakawa // *Polymer Bulletin*. – 1986. – Vol. 16, N4. – P. 345–349.
47. Lacroix-Desmazes, P. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. Part XXI-Kinetics of Styrene Dispersion Polymerization Stabilized with Poly(ethylene oxide) Macromonomers / P. Lacroix-Desmazes, A. Guyot // *Polymers for Advanced Technologies 1997*. – Vol. 8. – P. 601–607.
48. Hattori, G. Self-assembly of PEG/dodecyl-graft amphiphilic copolymers in water: consequences of the monomer sequence and chain flexibility on uniform micelles / G. Hattori, Y. Hirai, M. Sawamoto, T. Terashima // *Polym. Chem.* – 2017. – Vol. 8. – P. 7248–7259.
49. Terashima, T. Synthesis and single-chain folding of amphiphilic random copolymers in water / T. Terashima, T. Sugita, K. Fukae, et al. // *Macromol.* – 2014. – Vol. 47. – P. 589–600.
50. Shibata, M. Intramolecular Folding or Intermolecular Self-Assembly of Amphiphilic Random Copolymers: On-Demand Control by Pendant Design / M. Shibata, M. Matsumoto, Y. Hirai et al. // *Macromolecules*. – 2018. Vol. 51, N10. – P. 3738–3745.
51. Orekhov, D.V. Molecular brushes based on copolymers of alkoxy oligo(ethylene glycol) methacrylates and dodecyl(meth) acrylate: features of synthesis by conventional free radical polymerization / D.V. Orekhov, D.M. Kamorin, A.S. Simagin // *Polymer Bulletin*. – 2021. – Vol. 78. – P. 5833–5850.
52. Neugebauer, D. Densely Heterografted Brush Macromolecules with Crystallizable Grafts. Synthesis and Bulk Properties / D. Neugebauer, M. Theis, T. Pakula, et al. // *Macromol.* – 2006. – Vol. 39. – P. 584–593.
53. Manju, M. Synthesis and Characterization of Copolymers of Methyl Methacrylate and 2-Ethoxyethyl Methacrylate / M. Manju, M.K. Veeraiiah, S. Prasannakumar, et al. // *Am. J. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 2, N3. – P. 22–27.
54. Maksym-Bębenek, P. Synthesis and investigation of monomodal hydroxy-functionalized PEG methacrylate based copolymers with high polymerization degrees. Modification by “grafting from.” / P. Maksym-Bębenek, T. Biela, D. Neugebauer // *React. Funct. Polym.* – 2014. – Vol. 82. – P. 33–40.
55. Sundararajan, S. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol) acrylate (PEGA) copolymers for application as polymeric phase change materials (PCMs) / S. Sundararajan, A.B. Samui, P.S. Kulkarni // *React. Funct. Polym.* – 2018. – Vol. 130. – P. 43–50.
56. Faraguna, F. Reactivity ratios and properties of copolymers of 2-ethoxyethyl methacrylate with dodecyl methacrylate or styrene / F. Faraguna, V. Siuc, E. Vidović, A. Jukić // *J Polym Res.* – 2015. – Vol. 22, Art. 245. – P. [1–11]. doi:10.1007/s10965-015-0890-4
57. Xie, H. An improved synthetic method for preparing polyoxyethylene macromers and a study of their copolymerization with alkyl acrylates / H. Xie, J. Liu, H. Li // *J. Macromol. Sci. – Chem.* – 1990. – Vol. 27, N6. – P. 725–741.
58. Buback, M. Propagation rate coefficients of acrylate-methacrylate free-radical bulk copolymerization / M. Buback, A. Feldermann, C. Barner-Kowollik // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, N16. – P. 5439–5448.
59. O'Leary, K. Copolymers of poly(n-alkyl acrylates): synthesis, characterization, and monomer reactivity ratios / K. O'Leary, D.R. Paul // *Polymer*. – 2004. – Vol. 45. – P. 6575–6585.
60. Sivokhin, A.P. Amphiphilic thermoresponsive copolymer bottle-brushes: synthesis, characterization, and study of their self-assembly into flower-like micelles / A.P. Sivokhin, D.V. Orekhov, O.A. Kazantsev et al. // *Polymer Journal*. – 2021. – Vol. 53. – P. 655–665.