

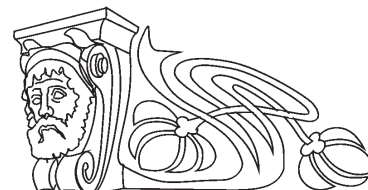


Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 251–261
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 251–261
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-251-261>

Обзорная статья
УДК 66.095.26-922.3: 678.745.842"2005/2020"

Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения разветвлённых полимеров акриламида, акриловой кислоты и (мет)акрилатов



Т. А. Байбурдов¹, С. Л. Шмаков^{1,2}✉

¹ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «АКРИПОЛ», bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, ¹доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ», ²Институт химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Аннотация. Проведён поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2005–2020 гг., посвящённой методам получения разветвлённых полимеров и сополимеров акриламида, акриловой кислоты и (мет)акрилатов в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Выявлено, что для этого в основном применяются современные методы контролируемой радикальной полимеризации – радикальная полимеризация по механизму с переносом атома (РППА), полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ) и полимеризация с переносом группы (ППГ). Агентами передачи цепи при ОПЦ в большинстве случаев являлись оригинальные синтезированные соединения. В зависимости от порядка синтеза различают подходы «ядро–лучи» и «лучи–ядро». Оценена перспективность применения разветвлённых полимеров акриламида, акриловой кислоты и (мет)акрилатов для биоконъюгирования, иммобилизации поверхности, тканевой инженерии, повышения нефтеотдачи, флокуляции.

Ключевые слова: акриламид, акриловая кислота, (мет)акрилаты, разветвлённый полимер, звездообразный полимер, гребнеобразный полимер, ОПЦ-полимеризация, радикальная полимеризация с передачей атома

Благодарности: Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО НПП «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2020 г. (шифр «ГАГАША»).

Для цитирования: Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения разветвлённых полимеров акриламида, акриловой кислоты и (мет)акрилатов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2022. Т. 22, вып. 3. С. 251–261. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-251-261>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Review

Modern methods of controlled radical polymerization for obtaining branched polymers of acrylamide, acrylic acid and (met)acrylates

Т. А. Bayburdov¹, S. L. Shmakov^{1,2}✉

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Telman A. Bayburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Abstract. A search and analysis has been carried out of English-language 2005–2020 scientific literature devoted to methods of obtaining branched (co)polymers of acrylamide, acrylic acid and (met)acrylates in order to obtain novel materials with valuable properties. It has been found that modern methods of controlled radical polymerization are mainly used for this purpose, namely, atom transfer radical polymerization (ATRP), reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) and group transfer polymerization (GTP). In most cases, original synthesized compounds were the chain transfer agents in RAFT. Depending on the order of synthesis, a distinction is made between



the “core–arms” and “arms–core” approaches. The prospects of using branched polymers of acrylamide, acrylic acid and (met)acrylates for bioconjugation, surface immobilization, tissue engineering, oil production enhancement, and flocculation are estimated.

Keywords: acrylamide, acrylic acid, (met)acrylates branched polymer, star-shaped polymer, brush-shaped polymer, RAFT, ATRP

Acknowledgements: The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University named after N. G. Chernyshevsky and Gel Plus Ltd. in 2020.

For citation: Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Modern methods of controlled radical polymerization for obtaining branched polymers of acrylamide, acrylic acid and (met)acrylates. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2022, vol. 22, iss. 3, pp. 251–261 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2022-22-3-251-261>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

(Продолжение. Начало см.: Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Разветвлённые полимеры *N*-изопропил-акриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>)

Настоящая статья является продолжением обзора, посвящённого синтезу разветвлённых, звездообразных и гребнеобразных, а также дендримерных акриловых полимеров и сополимеров, предметом которого являлся *N*-изопропилакриламид как базовый мономер, осталось рассмотреть (со)полимеры акриламида, акриловой кислоты и (мет)акрилатов [1].

Для синтеза разветвлённых (суперразветвлённых, звездообразных, гребнеобразных) акриловых полимеров широко применяются методы контролируемой радикальной полимеризации, позволяющие отслеживать молекулярно-массовое распределение (ММР) полимеров-продуктов, и в целом – макромолекулярную архитектуру. Применение нашли методы радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (РППА, или ATRP – Atom Transfer Radical Polymerization), полимеризация с передачей цепи по механизму присоединения-фрагментации (ОПЦ, RAFT – Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) и полимеризация с переносом группы (ППГ, GTP – Group Transfer Polymerization).

ОПЦ-полимеризация акриламида

Синтез звездообразных макромолекул с помощью ОПЦ-полимеризации включает подходы «лучи–ядро» («ЛЯ») или «ядро–лучи» («ЯЛ»), а также их комбинации. В подходе «ЛЯ» сначала синтезируют линейные полимерные цепи, а затем присоединяют их к ядру путём сополимеризации с дивиниловым сомономером. В подходе «ЯЛ», напротив, используют многофункциональный инициатор, который обычно называют макроагентом передачи цепи (МАПЦ), или макро-ОПЦ-агентом. Ядра образуются путём сшивки мономера и сомономера (сшивающего агента или агента разветвления – АР) в каждом повторяющемся звене, а ОПЦ-функциональные группы остаются

в пределах ядра. Процесс запускается межмолекулярными реакциями между радикалами на концах цепи и боковыми двойными связями, что, в свою очередь, приводит к образованию беспорядочно разветвлённых полимеров. Ядро (макро-ОПЦ-агент) в дальнейшем используют для синтеза звездообразных полимеров удлинением цепи с использованием акриловой кислоты (АК) или акриламида (АА) в присутствии многофункциональных ОПЦ-агентов.

В статье [2] синтезировали сверхразветвлённые полиакриламиды (р-ПАА) методом ОПЦ-сополимеризации АА и *N,N'*-метиленис-акриламида (бисАА) при непрерывной подаче последнего. Для контроля гелеобразования во время полимеризации добавляли 3-бензилтри-тиокарбонил пропионовой кислоты как агент передачи цепи (АПЦ) с молярным отношением к бисАА от 1/20 до 1/50. Исследовали влияние скорости добавления бисАА, молярного отношения АПЦ к инициатору и концентрации АА. Реакция сшивания бисАА эффективно подавлялась даже при низком соотношении АПЦ к бисАА (1/30).

Полимеры р-ПАА имели плотность разветвлений от 7,2 до 11,7 на 1000 атомов углерода, среднемассовую молекулярную массу от $5,63 \times 10^5$ до $1,28 \times 10^6$ Да и индекс полидисперсности 4,7–8,6. Точки ветвления случайным образом распределялись вдоль основной цепи. Внутримолекулярная циклизация была значительной. Низкая мгновенная концентрация бисАА в полимеризационной системе при использовании малого соотношения бисАА/АПЦ или высокой скорости подачи бисАА способствовала образованию меньшего количества циклических структур, но уменьшала образование разветвлённых. Образцы с высокой плотностью разветвлённых, но малым содержанием геля, получались при высоком молярном соотношении бисАА и АПЦ ($[\text{бисАА}]_0 : [\text{АПЦ}]_0 = 30:1$), быстрой подаче бисАА (33,3 мл/ч) и низкой концентрации мономера в водном растворе (4,7 мас.%).

Синтез р-ПАА методом ОПЦ-полимеризации. В реакционную систему непрерывно подавали дивиниловый мономер бисАА с постоянной скоростью. Вначале в колбу с механической



мешалкой помещали 7,1 г АА (0,1 моль), 100 г буферного раствора ацетат натрия/уксусная кислота (рН 5) и 0,0453 г АПЦ – 3-бензилтретиокарбонил пропиононовой кислоты (БКПК) ($1,67 \times 10^{-4}$ моль). Расчётное количество бисАА (0,513–1,540 г или 0,003–0,010 моль) растворяли в 50 г деионизированной воды и набирали в шприц с микрометрическим насосом. После барботирования азота в течение 30 мин систему нагревали до 60°C. Для инициирования полимеризации в колбу вводили ПСА (0,0130–0,0380 г или $5,70\text{--}16,67 \times 10^{-5}$ моль). Затем в систему с постоянной скоростью подавали раствор бисАА. После завершения добавления полимеризацию продолжали при 60°C в течение ещё 30 мин и прекращали охлаждением. Полимер осаждали этанолом, сушили в вакууме и диализовали в течение 7 сут.

В более поздней статье тех же авторов [3] синтезировали звездообразные и гиперразветвлённые полиакриламиды (з-ПАА и р-ПАА) посредством ОПЦ-сополимеризации АА и бисАА с использованием ряда режимов подачи мономеров. Соотношение бисАА к АПЦ составляло от 1 до 40 при постоянном соотношении $[AA]_0/[АПЦ]_0 = 600$ (60°C). з-ПАА со средним числом лучей 1,4–12,8 и 1,8–8,4 получали методами «ЛЯ» и «ЯЛ» соответственно, а р-ПАА с плотностью ветвления 1,34–13,1С/1000С синтезировали при постоянной подаче бисАА. Растворимые р-ПАА получали при $[бисАА]_0/[АПЦ]_0 = 5$. Однако, когда это отношение увеличили до 30, в режиме «ЯЛ» происходило гелеобразование, а режим «ЛЯ» давал растворимые разветвлённые ПАА и оказался практичным для получения соответствующих з-ПАА и р-ПАА при высоких соотношениях $[бисАА]_0/[АПЦ]_0$ или при использовании малых количеств АПЦ.

Плотность разветвлений р-ПАА находилась в диапазоне 0,39–13,1С/1000С. При высокой загрузке бисАА (например, бисАА/АПЦ = 30) или низком содержании АПЦ режим «ЯЛ» приводил к гелеобразованию и, таким образом, был неспособен производить растворимые разветвлённые полимеры, а режим «ЛЯ» давал з-ПАА с 5,6 лучами и р-ПАА с ветвлением 9,6С/1000С. При низкой загрузке бисАА (бисАА/АПЦ = 5) все режимы были эффективны для получения растворимого разветвлённого ПАА. Режим «ЯЛ» давал з-ПАА с большим числом лучей, чем режим «ЛЯ».

Синтез звездообразного полиакриламида методом ОПЦ-полимеризации «ЛЯ». В чистую сухую колбу с механической мешалкой помещали АА (7,1 г, 0,1 моль), БКПК (45,3 мг,

$1,67 \times 10^{-4}$ моль) и буферный раствор ацетат натрия+уксусная кислота (100 г, рН 5), продували азотом в течение не менее 30 мин и нагревали до 60°C, затем вводили ПСА (19,0 мг, $8,37 \times 10^{-5}$ моль) для инициирования полимеризации. После полимеризации АА в течение 4 ч в реактор периодически добавляли предварительно приготовленный и дезоксигенированный раствор бисАА (0,128–1,03 г или $8,33\text{--}66,7 \times 10^{-4}$ моль бисАА в 50 г деионизированной воды) для сополимеризации с линейными лучами ПАА.

Синтез звездообразного полиакриламида методом ОПЦ-полимеризации «ЯЛ». В колбу добавляли бисАА (0,0256–0,770 г или $1,67\text{--}50,0 \times 10^{-4}$ моль) вместе с БКПК (45,3 мг, $1,67 \times 10^{-4}$ моль) и буферным раствором (50 г, рН 5). Систему нагревали до 60°C после продувки азотом в течение не менее 30 мин, а затем вводили ПСА (19,0 мг, $8,37 \times 10^{-5}$ моль). БисАА полимеризовали при 60°C в течение 3 ч с образованием наногелей перед добавлением раствора АА (7,1 г или 0,1 моль АА, растворённого в 50 г буферного раствора и 50 г деионизированной воды и дезоксигенированного азотом). Сополимеризация АА с наногелями продолжалась ещё 5 ч.

В статье [4] синтезировали водорастворимые звездообразные разветвлённые полиакриламиды (зр-ПАА) с использованием ОПЦ-сополимеризации АА и бисАА (как агента-разветвителя) в присутствии 3-(((бензилтио)карбонотиоил)тио)пропановой кислоты в качестве АПЦ с последующим удлинением цепи акриламидом. Количество включённого в ядро бисАА и количество АА во время удлинения цепи целенаправленно варьировали. Разветвитель эффективно включался в ядро с общим соотношением мономеров $[бисАА]/[АА]$ в диапазоне 0,010–0,143. Полученные макромолекулярные АПЦ имели средневесовые молекулярные массы в диапазоне 2,2–7,8 кДа и индекс полидисперсности 1,2–15,1 при высокой конверсии мономера (94,6). Расширение структур ядра полимеризацией с удлинением цепи привело к получению высокомолекулярных зр-ПАА с молекулярной массой в диапазоне 19–1250 кДа.

Увеличение соотношения мономера (АА) к макро-ОПЦ-агенту (МАПЦ) приводит к более высоким средним молекулярным массам при высокой конверсии мономера. Высокое начальное соотношение бисАА/АА вело к большему количеству боковых двойных связей. ММР становилось более широким и мультимодальным по мере увеличения отношения бисАА/АА. При повышенных концентрациях разветвителя



реакции внутримолекулярной циклизации преобладали над реакциями межмолекулярного разветвления.

Синтез макро-ОПЦ-агента (МАПЦ). В круглодонную колбу на 25 мл помещали мономер – АА (0,5783 г, 8,136 ммоль), дивиниловый сомономер – бисАА (0,0128 г, 0,083 ммоль), ОПЦ-агент – БКПК (0,0703 г, 0,258 ммоль) и инициатор – 4,4'-азобис-4-циановалериановую кислоту (АЦВК) (0,0358 г, 0,128 ммоль). Перед добавлением в реакционную смесь мономеры, ОПЦ-агент и инициатор растворяли в смеси буферного раствора ацетат натрия/уксусная кислота (рН 5 для предотвращения гидролиза АПЦ) и этанола (50:50 об.%). После запуска магнитной мешалки систему продували азотом в течение 30 мин при интенсивном перемешивании (1050 об/мин) и герметично закупоривали. Затем систему помещали в масляную баню при 70°C для иницирования полимеризации. Все реакции проводили в атмосфере азота. По истечении заданного времени реакции смесь выдерживали на воздухе и разбавляли водой (5 мл) для прекращения реакции. Для выделения полимеризованного макро-ОПЦ-агента растворитель (смесь буферного раствора и этанола) выпаривали при низком давлении (<100 мбар). Желтоватый гелеобразный продукт растворяли в воде, и реакционную смесь осаждали избыточным количеством метанола. Осадок декантировали и фильтровали с использованием вакуумного насоса. Твёрдый остаток сушили при 70°C.

В других экспериментах количество бисАА варьировали путём изменения общего соотношения мономеров [бисАА]/[АА] в диапазоне 0,010–0,143. Отношение мономеров/АПЦ/инициатор, [АА + бисАА]/[АПЦ]/[Иниц] поддерживалось постоянным: 64/2/1.

Полимеризация зр-ПАА. В трёхгорлую колбу на 250 мл помещали макро-ОПЦ-агент (0,0502 г, 0,156 ммоль), мономер – АА (5,0009 г, 0,070 моль) и инициатор, АЦВК (0,0024 г, 0,086 ммоль), растворённые в буферном растворе ацетат натрия/уксусная кислота (20 мл) при рН 5. Затем систему 30 мин продували азотом при интенсивном перемешивании и помещали в масляную баню при 80°C, чтобы иницировать реакцию. Все реакции проводили в атмосфере азота. В процессе реакции смесь реагентов превращалась из желтоватой в белёсую желатиноподобную гомогенную пасту. Вязкость раствора со временем заметно росла. По истечении заданного времени реакции смесь подвергали воздействию окружающего воздуха и разбавляли водой для прекращения реакции. Продукт осаждали про-

мыванием в избыточном количестве метанола. Осаждённый полимер декантировали и сушили в печи при 70°C.

Синтез сополимеров зр-ПАА. Синтезировали зр-ПАА, используя разные количества АА с разветвлёнными макромолекулярными ядрами (макро-ОПЦ-агенты). Во всех случаях получались растворимые полимеры с максимальной достижимой конверсией мономера 89,9%. Используемое количество МАПЦ фиксировали на уровне 0,5 г, тогда как количество инициатора для зр-ПАА было 0,5 мол.% от средней молекулярной массы макро-ОПЦ-агента, поскольку тритиокарбонатная функциональная группа осталась в ядре. Гидродинамический объём зр-ПАА меньше, чем у линейных аналогов из-за компактности разветвлённых полимеров.

Увеличение включённого разветвителя (в ядре) приводит к бимодальному ММР. Это может быть связано с увеличением концентрации сшивающего агента, что приводит к большему количеству точек ветвления и в конечном итоге формирует двойную звезду за счёт соединения двух лучей ПАА (длинноцепочечное разветвление). Увеличение количества АА способствует образованию звездообразного полимера с более высоким молекулярным весом. Образование более длинных цепей вокруг ядра, а также его компактность вызывают реакции обрыва. Теоретически ядра с более высоким содержанием разветвителя должны образовывать системы с большим количеством разветвлений, но из-за скученности и обрыва (о чём также свидетельствует более широкое ММР), вероятно, образуются всё более длинные цепочки.

РПА-полимеризация акриламида

В работе [5] осуществлён контролируемый синтез высокомолекулярного разветвлённого (с 4, 8, 12, 13 и 17 лучами) ПАА путём РПА акриламида в воде (и ацетоне в качестве со-растворителя) при комнатной температуре. Макроинициаторами полимеризации служили функционализированные галогенами алифатические поликетоны. Полученные полимеры демонстрируют чёткую структуру (особенно ценную для их промышленной применимости) и реологическое поведение, сходное с таковым у звездообразных полимеров.

ПАА с 13 и 17 лучами имели большую протяжённость в растворе по сравнению с аналогами – линейными, 4- и 8-лучевыми, при той же молекулярной массе. Сравнение линейного и 4-, 8-, 12-, 13- и 17-лучевых ПАА в полуразбавленных растворах показало, что 13- и 17-лучевой ПАА



имеют самую высокую вязкость раствора при равной молекулярной массе. В зависимости от молекулярной массы и концентрации ПАА наблюдалось значительное (до 5 раз) увеличение вязкости раствора. Реологические свойства зависят от числа лучей. Комбинация более высокого гидродинамического объёма и более высокой плотности сцеплений приводит к улучшенной эффективности загущения (для среднего числа лучей ≥ 13).

Управление реологическими свойствами ПАА в воде посредством проектирования архитектуры полимера открывает новые пути в разработке промышленных материалов на основе ПАА для новых приложений. Повышенная загущающая способность разветвлённых ПАА без введения солечувствительных фрагментов делает эти водорастворимые полимеры очень привлекательными для повышения нефтеотдачи по сравнению с используемым в настоящее время линейным ПАА.

Гребневая полимеризация. В трёхгорлую колбу на 250 мл помещали макроинициатор и растворяли в ацетоне (5–10 мл). К раствору добавляли воду и АА. Смесь дегазировали с помощью 3 циклов «замораживание–откачка–оттаивание». На протяжении остальных стадий реакции поддерживалась атмосфера азота. Затем в колбу добавляли CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), и смесь перемешивали в течение 10 мин. Колбу помещали в масляную баню при 25°C . Реакцию запускали добавлением лиганда (Me_6TREN) шприцем. По истечении заданного времени реакции к смеси допускали воздух, и полимер осаждали 10-кратным избытком метанола. Для полимеров с более высокой молекулярной массой раствор перед осаждением разбавляли водой. Полимер отфильтровывали и сушили в печи при 65°C .

В другой статье тех же авторов [6] получали звездообразные и гребенчатые ПАА путём РППА в водной среде при комнатной температуре. Исследовано влияние молекулярной архитектуры ПАА на реологические свойства водного раствора. Вязкоупругие свойства полимерных растворов существенно зависят от молекулярной архитектуры ПАА. Вязкость раствора гребенчатого ПАА выше по сравнению с его линейными и звездообразными аналогами. Вязкость раствора гребенчатого ПАМ в (полу)разбавленном водном растворе выше (при постоянной концентрации) по сравнению с его линейным и звездчатым аналогами при равных ММ. Упругий отклик водных растворов, содержащих гребенчатый ПАА, более выражен, чем для растворов, содержащих линейный или звездообразный ПАА при аналогичных

ММ. Гребенчатые полимеры имеют более высокий гидродинамический объём в разбавленном водном растворе по сравнению с линейными и звездчатыми аналогами, что объясняется более протяженным характером лучей в гребенчатых полимерах. Такие полимерные материалы применимы в технологиях повышения нефтеотдачи.

Синтез макроинициатора. Реакции проводили в герметичном круглодонном стеклянном реакторе на 250 мл с обратным холодильником, якорной крыльчаткой U-типа и масляной баней. 9,89 г гидрохлорида хлорпропиламина растворяли в метаноле (90 мл) и добавляли эквивалентное количество гидроксида натрия (2,16 г). После предварительного нагрева поликетона (10 г) до жидкого состояния при температуре реакции (100°C) в реактор добавляли по каплям раствор амина (с помощью капельной воронки) в течение первых 20 мин. Скорость перемешивания составляла 500 об/мин. В ходе реакции смесь реагентов из слегка желтоватой жидкости с низкой вязкостью превратилась в коричневую однородную пасту с высокой вязкостью. Продукт растворяли в хлороформе, а затем промывали водой в делительной воронке. Полимер выделяли выпариванием хлороформа при низком давлении (100 мбар). Продукт (коричневый порошок) сушили вымораживанием и хранили при -18°C до дальнейшего использования.

Гребневая полимеризация. В трёхгорлую колбу на 250 мл помещали макроинициатор (например, 0,3293 г, 0,117 ммоль). Добавляли ацетон (обычно 5–10 мл) для растворения макроинициатора. Затем к раствору приливали воду (60 мл) и АА (10 г, 140 ммоль). Смесь дегазировали тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание», далее поддерживали атмосферу азота. Затем в колбу добавляли CuBr (27 мг) и смесь перемешивали в течение 10 мин. Колбу помещали в масляную баню при 25°C . Реакцию начинали добавлением лиганда (Me_6TREN , 34 мг) шприцем. По истечении заданного времени реакции к смеси допускали воздух, и полимер осаждали 10-кратным количеством метанола. Для полимеров с более высокой молекулярной массой раствор перед осаждением разбавляли водой. Полимер выделяли фильтрованием и сушили при 65°C .

Звездообразная полимеризация. В трёхгорлую колбу на 250 мл помещали АА (например, 5,0 г) и инициатор (пентаэритритолтетраakis 2-бромизобутират, 26 мг). Запускали магнитную мешалку и приливали дистиллированную воду (30 мл), дегазировали с помощью трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание». Затем



колбу помещали на масляную баню при 25°C, добавляли CuCl (31 мг), смесь перемешивали в течение 10 мин. Реакцию начинали добавлением лиганда (Me₆TREN, 44 мг) шприцем. После реакции смесь подвергали воздействию воздуха, и полимер осаждали 10-кратным количеством метанола. Полимер сушили в печи при 65°C до постоянной массы.

Радикальная полимеризация акриламида с обратимой дезактивацией

В последние годы вызвал огромный интерес метод радикальной полимеризации с обратимой дезактивацией (РПОД, RDRP) из-за возможности создавать полимеры с точной ММ и узким ММР, а также разнообразной архитектурой. Так, сообщалось о синтезе серии линейных сверхвысокомолекулярных триблок-сополимеров типа АВА из акриловой кислоты (АК) и АА с молекулярными массами до 1 МДа.

В статье [7] представлена новая серия блок-сополимеров типа АВ со сверхвысокой молекулярной массой в форме четырёхлучевой звезды с концевыми анионными блоками и нейтральным ядром, содержащими соответственно полиакриловую кислоту (ПАК) и ПАА. Их синтезировали с использованием двухстадийной водной ОПЦ-полимеризации с помощью четырёхлучевого ОПЦ-агента и иницирующей окислительно-восстановительной пары ПСА + формальдегидсульфоксидат натрия. Неионный блок ПАА с высокой растворимостью был в ядре, а блоки анионной ПАК – на концах. Четырёхлучевые звездообразные блок-сополимеры АВ показали высокую стабильность и эффективность флокуляции при трёх концентрациях Ca²⁺ (0,05, 0,10 и 0,50 М). Быстрое осаждение и низкая мутность надосадочной жидкости характерны при использовании четырёхлучевых звездообразных блок-сополимеров АВ.

Предполагается, что достигнутая звездообразная архитектура лучше, чем линейная у традиционных флокулянтов, из-за наличия множества ответвлений и, следовательно, потенциально более высокой вероятности адсорбции полимерных частиц и образования мостиков. Ионные группы локализованы на концах и могут минимизировать нарушение эффективности флокуляции, даже если анионные функциональные группы подверглись комплексообразованию.

Контролируемая полимеризация (мет)акрилатов

В работе [8] синтезировали разветвлённые акриловые сополимеры на основе 2-гидроксипропилакрилата с использованием ОПЦ-

полимеризации в *трет*-бутаноле при 80°C. Получили три сомономера: диакрилат этиленгликоля, этоксилированный диакрилат бисфенола А и диакрилат на основе дисульфида. Последний сомономер допускает химическое разложение разветвлённых акриловых сополимеров с образованием первичных цепей, функционализированных тиолами. Гель-проникающая хроматография этих деградированных цепей сополимера показала низкую полидисперсность ($M_w/M_n < 1,22$). ВЭЖХ ОПЦ-сополимеризации 2-гидроксипропилакрилата с этоксилированным диакрилатом бисфенола А указывает на почти статистическое (случайное) включение последнего сомономера.

Разветвлённая сополимеризация протекает значительно медленнее, чем линейная гомополимеризация, и как конечная молекулярная масса сополимера, так и полидисперсность возрастают с содержанием разветвляющегося сомономера. Однако, в отличие от РППА, ОПЦ-синтез можно проводить с использованием до 1,8 частей разветвляющихся сомономеров на одну первичную цепь без макрогелирования. Авторы предполагают прохождение внутримолекулярной циклизации в условиях ОПЦ-синтеза.

Синтез разветвлённых сополимеров. Смесь сомономера дисульфидного диакрилата (ДСДА) (0,232 г, 0,884 ммоль), АПЦ (0,280 г, 0,768 ммоль) и мономера 2-гидроксипропилакрилата (ГПА) (5,00 г, 38,41 ммоль) помещали в колбу на 25 мл и дегазировали тремя циклами «вакуум/сухой азот». Затем шприцем добавляли дегазированный азотом *трет*-бутанол (8,0 мл). К этой смеси в атмосфере азота добавляли инициатор АИБН (6,0 мг, 0,0364 ммоль) и перемешивали при 20°C в течение 5 мин. Затем колбу помещали в масляную баню при 80°C для начала полимеризации. После заданного времени реакции отбирали аликвоты для анализа и разбавляли либо CD₃OD (для оценки конверсии мономера с помощью ¹H ЯМР), либо ТГФ (для ГПХ). Полученный вязкий раствор сополимера разбавляли двукратным избытком ТГФ и осаждали большим избытком деионизированной воды для удаления непрореагировавшего мономера. Эту очистку осаждением ТГФ/вода повторяли с последующим удалением растворителя в вакууме с получением в каждом случае светло-жёлтого очищенного сополимера. Та же методика была использована для сополимеризации с участием сомономеров этиленгликоль диакрилата (ЭГДА) и бисфенол А этоксилированный диакрилат (БФДА) вместо ДСДА.

В статье [9] получали шестилучевые звездообразные полимеры метилакрилата (МА), бутилакрилата (БА) и додецилакрилата (ДА)



ОПЦ-полимеризацией в массе при 60°C. В качестве соединения-посредника использовали гексафункциональный тритиокарбонат, в котором активные фрагменты ОПЦ-агента связаны с центральной молекулой через стабилизирующую Z-группу. Были получены звездообразные полимеры с прогнозируемой среднечисловой молекулярной массой более 1 МДа. ММР было узким ($\ll 1,5$) и мономодальным вплоть до промежуточных конверсий мономера. При более высоких конверсиях мономера образовывался высокомолекулярный компонент. Он был отнесён к паре звезда–звезда, содержащей два живых ядра, образование которых не соответствует основному механизму звездообразной ОПЦ-полимеризации, но, скорее всего, возникает в результате межмолекулярного переноса цепи в полимерную реакцию. Этот эффект значительно возрастает при переходе от полимеризации МА к БА и ДА. Коэффициент скорости межмолекулярного переноса в полимер при 60°C оценили в 0,33 л/моль·с при полимеризации БА и в 7,1 л/моль·с при полимеризации ДА. «Живой» процесс эффективен вплоть до высоких конверсий мономера, что указывает на то, что стерическое скопление рядом со звездообразным полимерным ядром, где фактически происходит ОПЦ-процесс, не оказывает существенного влияния на звездообразную ОПЦ-полимеризацию акрилатов.

Методика звездообразной полимеризации. Мономеры дегазировали тремя циклами «замораживание–откачка–оттаивание», переносили вместе с ОПЦ-агентом и инициатором в заполненный аргоном перчаточный бокс, где находились исходные растворы (10 мл) мономера, инициатора (АИБН) и гексафункционального ОПЦ-агента. В случае полимеризации ДА добавляли несколько капель толуола для растворения ОПЦ-агента. Десять образцов каждого исходного раствора помещали в отдельные стеклянные флаконы и закрывали тефлоновыми/резиновыми мембранами. Затем эти флаконы вставляли в блок-нагреватель, термостатированный при $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Образцы извлекали через заданные интервалы времени, и реакцию останавливали охлаждением на ледяной бане. Время реакции составляло до 10 ч для МА, до 5 ч для БА и до 1,7 ч для ДА.

В статье [10] синтезировали трёх-, четырёх- и шестилучевые звездообразные полиметилметакрилаты (ПММА) с заранее заданной молекулярной массой и узким ММР с помощью катализируемой *трет*-Бу-Р₄-полимеризации с переносом группы (ППГ) метилметакрилата (ММА) с использованием ряда силиленолятов (инициаторов, имеющих три, четыре и шесть

триметилсилилкетенацетальных групп), причём первым синтезировалось ядро. Среднемассовая молекулярная масса полученных полимеров пропорционально увеличивалась с увеличением отношения $[\text{ММА}]_0/[\text{инициатор}]_0$, и самая высокая ММ составляла примерно 132 кДа. Каждый луч при ППГ рос равномерно. Универсальность метода «ЯЛ» по отношению к другим метакриловым мономерам подтвердили ППГ аллилметакрилата (АМА), стеарилметакрилата (СМА) и 2-диметиламино-этилметакрилата (ДМАЭМА) с использованием в качестве инициатора $\text{C}(\text{MTS})_4$, что привело к хорошо определённым звездообразным полимерам.

Полимеризация ММА. Типичная методика полимеризации ММА включала условия: $[\text{ММА}]_0/[\text{EtC}(\text{MTS})_3]_0/[\text{t-Bu-P}_4]_0 = 300/1/0,03$. Исходный раствор (100 мкл) 1,1,1-трис[2-метил-1-(триметилсилокси)проп-1-енилоксиметил]пропана – $\text{EtC}(\text{MTS})_3$ (20,0 мкмоль, 0,20 М) в ТГФ и исходный раствор (60 мкл) *трет*-Бу-Р₄ (0,60 мкмоль, 0,01 М) в ТГФ перемешивали в пробирке в течение несколько минут, а затем в течение примерно 5 мин добавляли исходный раствор (3,0 мл) ММА (6,0 ммоль, 2,0 М) в ТГФ. Полимеризацию останавливали через 1 ч добавлением бензойной кислоты. Полимер очищали переосаждением из CH_2Cl_2 в метаноле. Конверсия > 99%. ЭХ (RI): $M_n = 28,0$ кДа; $M_w/M_n = 1,12$. ЭХ (MALS): $M_w = 34,5$ кДа. Выход: 562 мг (93,6%).

Полимеризация АМА, СМА и ДМАЭМА. Четырёхлучевые полиаллилмет акрилат ($\text{C}(\text{полиАМА})_4$), полистеарилметакрилат ($\text{C}(\text{полиСМАСМА})_4$) и поли-2-диметиламиноэтилметакрилат ($\text{C}(\text{полиДМАЭМА})_4$) синтезировали по той же методике, что и полиММА. Продукт очищали пропусканием полимеризационной смеси через гель с Al_2O_3 с использованием дихлорметана в качестве растворителя для элюирования с последующим фильтрованием и выпариванием; $\text{C}(\text{полиДМАЭМА})_4$ дополнительно сушили лиофилизацией.

В статье [11] проведена катализируемая *t*-Бу-Р₄ полимеризация с переносом группы (ППГ) 2-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) с использованием многофункциональных инициаторов ППГ, несущих несколько силилкетенацетальных фрагментов (MTS_3 , MTS_4 , MTS_6 и MTS_{12}). Она протекала гомогенно и быстро завершалась с получением звездообразных поли-2-диметиламиноэтилметакрилатов (3-поли-ДМАЭМА) с узкой полидисперсностью. Молекулярные массы полимера контролировались путём регулирования молярных соотношений мономер–инициаторы. Синтезированы трёх-,



четырёх-, шести- и двенадцатилучевые звездообразные полиДМАЭМА с $M_{w,MALS}$ в диапазоне 11,8–419 кДа и полидисперсностью 1,39. Побочных реакций в течение всего процесса полимеризации не происходило, хотя количество лучей достигало двенадцати. T_c 3-полиДМАЭМА имела тенденцию к снижению с увеличением $M_{w,MALS}$, когда последняя становилась меньше определённого значения (около 100 кДа), и показывала тенденцию к увеличению после превышения этого значения. Синтезированные 3-полиДМАЭМА могут найти применение в ионном осаждении, системах доставки лекарств и др.

Синтез звездообразных полиДМАЭМА. 3-полиДМАЭМА получали по одной методике. Синтез трёхлучевого 3-полиДМАЭМА в условиях $[DMAEMA]_0/[MTS3]_0/[t-Bu-P_4]_0 = 120/1/0,005$: исходный раствор (83,3 мл) MTS3 (41,7 ммоль, 0,50 М) в ТГФ и исходный раствор (20,8 мл) *трет*-Бу-Р₄ (0,208 ммоль, 0,01 М) в ТГФ перемешивали в пробирке, а затем добавляли исходный раствор (2,0 мл) ДМАЭМА (5,0 ммоль, 2,5 М) в ТГФ в течение примерно 10 мин. Полимеризацию гасили через 1 ч добавлением метанола. Сырой продукт очищали, пропуская через диоксид кремния с ТГФ. Конверсия > 99%; $M_{w,MALS}$ 19,3 кДа; полидисперсность 1,25; выход 535 мг (68%).

Одной из самых сложных и интересных тем полимерной науки является создание гиперразветвлённых архитектур с настраиваемыми физическими и химическими свойствами. Для этого нужны высокоэффективные агенты разветвления, так называемые «инимеры». В статье [12] синтезирован новый полиэдрический олигомерный силсеквиоксан (ПОСС), содержащий «инимер» и используемый при ОПЦ-сополимеризации таких мономеров, как метакрилат метилового эфира полиэтиленгликоля (ПЭГМА) и N,N-диметилакриламид (ДМАА) для получения новых гибридных гиперразветвлённых сополимеров. Степень разветвления точно настраивали варьированием соотношения [мономер]/[инимер]. Гиперразветвлённые сополимеры (полиПЭГМА) использовали для получения звездообразных полимеров с регулируемой длиной лучей.

Инимер оказывает огромное влияние на различные физические и химические свойства гиперразветвлённых полимеров, поскольку играет двойную роль: мономера и АПЦ во время ОПЦ-полимеризации. Инимер подбирают таким образом, чтобы его можно было использовать для широкого спектра мономеров для синтеза гиперразветвлённых полимеров. Одним из

таких инимеров является S-(4-винил)бензил S'-пропилтретиокарбонат (VBPT), который использовался для синтеза гиперразветвлённых полимеров из метилакрилата, метилметакрилата, стирола и т.д. Авторы задались целью создать новый инимер на основе ПОСС для синтеза сверхразветвлённых полимеров из метакрилатных и акриламидных мономеров. Ввиду присутствия третиокарбонатного фрагмента в ответвлениях эти сверхразветвлённые полимеры можно использовать для получения звездообразных полимеров, содержащих фрагменты ПОСС на внешней стороне лучей, посредством ОПЦ-полимеризации. Благодаря высокой локальной концентрации серосодержащих концевых групп (третиокарбонатов) и механически стабильных гидрофобных фрагментов ПОСС, эти полимеры подходят для множества применений, таких как биоконъюгирование, иммобилизация поверхности, тканевая инженерия и т.д.

Синтез инимера на основе ПОСС. К перемешиваемой суспензии NaN (0,081 г, 3,36 ммоль) в диэтиловом эфире (50 мл) добавляли меркаптопропил-изобутил замещённый полиэдрический олигомерный силсеквиоксан (HS-ПОСС) (3,00 г, 3,36 ммоль) при температуре от 0 до 5°C в атмосфере азота. Смесь перемешивали в течение 1 ч, и по каплям добавляли CS₂ (0,31 г, 4,03 ммоль), получая жёлтый густой раствор. Перемешивали при комнатной температуре ещё 4 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 4-винилбензилхлорид (0,62 г, 4,03 ммоль), и полученный тёмно-жёлтый раствор перемешивали в течение ночи. Растворитель удаляли при пониженном давлении, и смесь очищали колоночной хроматографией с гексанами (100%) в качестве подвижной фазы, с получением чистого ПОСС-АПЦ с концевыми группами (инимер на основе ПОСС) в виде жёлтого твёрдого порошка с выходом 82%.

Синтез сверхразветвлённых сополимеров методом SCVP-ОПЦ. Авторы дают пример со стиролом, указывая, что ПЭГМА и ДМАА сополимеризовали так же, но полимеры осаждали в холодные гексаны. В герметичный флакон на 20 мл, снабжённый магнитной мешалкой и продутый сухим азотом в течение 20 мин, помещали стирол (50,0 мг, 0,48 ммоль), инимер на основе ПОСС (26,0 мг, 24,0 ммоль), АИБН (1,18 мг, 7,20 ммоль) и 0,2 г 1,4-диоксана. Затем флакон помещали на реакционный блок, предварительно нагретый до 65°C. Полимеризацию останавливали охлаждением на ледяной бане с последующей выдержкой на воздухе. Реакционную смесь разбавляли ацетоном и 5–7 раз осаждали в смеси



гексан/метанол (1:9, об.). Полученный полимер, поли-инимер-стирол, жёлтый порошок, сушили в высоком вакууме в течение 12 ч при 40°C. Он содержит несколько тритиокарбонатных АПЦ-функциональных групп, и его можно использовать в качестве макро-АПЦ для дальнейшей ОПЦ-полимеризации.

Синтез звездообразных полимеров со сверхразветвлённым ядром. В герметичную пробирку на 20 мл с перегородкой и небольшой магнитной мешалкой помещали поли-инимер-стирол ($M_n \sim 9,1$ кДа, 80,0 мг, 8,79 ммоль), ПЭГМА (0,13 г, 0,44 ммоль) и АИБН (0,43 мг, 2,6 ммоль) с 0,52 г 1,4-диоксана. Пробирку 20 мин продували сухим азотом и перемешивали на предварительном нагревом (65°C) реакционном блоке в течение 12 ч. После гашения полимеризации полученный полимер разбавляли ацетоном и осаждали с холодных гексанах, и эту стадию повторяли, по меньшей мере, 3–5 раз для удаления непрореагировавших мономеров. Аналогичным образом синтезировали другой звездообразный полимер с использованием стирола в качестве мономера и разветвлённого поли-инимер-ПЭГМА в качестве макро-АПЦ-агента.

В статье [13] получали звездообразный сополимер акриловой кислоты и метилакрилата (поли-АК-МА) для исследования фазового перехода в высококонцентрированных растворах КСl. Изучено влияние молекулярной массы, топологии и состава полимеров на их фазовый переход в растворе. Температура точки помутнения (ТПП) этих полимеров резко возрастает по мере увеличения концентрации КСl ($C_{КСl}$) и рН раствора. $C_{КСl}$ сильно влияет на диапазон температур, в котором происходит фазовый переход ПАК: $C_{КСl}$ в диапазоне 1,0–2,2 М отвечает фазовому переходу между 30 и 75°C. Добавление гидрофобных метилакрилатных фрагментов в макромолекулу снижает ТПП до температурной области, в которой может происходить кристаллизация КСl. Также исследовали гидродинамические диаметры (D_h) и ζ -потенциалы коммерческих образцов ПАК при комнатной температуре и при их ТПП методом динамического светорассеяния. Концентрация соли (1–3 М) на гидродинамический диаметр молекул не влияла. Значения D_h составляли 1500 и 15 нм при комнатной температуре и при ТПП соответственно. Сравнение линейных и звездообразных сополимеров АК/МА с одинаковым составом показало, что звездообразная топология снижает ТПП до 284 К.

Синтез звездообразной полиакриловой кислоты (ПАК) и поли-АК-МА посредством

РППА. В колбу Шлёнка на 25 мл помещали CuBr (24,5 мг; 0,17 ммоль), tBuA (10 мл; 22,3 ммоль), МА (0,04 мл; 0,46 ммоль), ПМДЭТА (36 мкл; 0,17 ммоль) и анизол (3 мл; 30 об.% от мономера), а затем дегазировали с помощью трёх циклов «замораживание–откачка–оттаивание». Добавляли пентаэритриттетраакис(2-бромизобутират) (PTLBr) (41,7 мг; 0,057 ммоль/4 иницирующих сайта), и реакционную колбу погружали в масляную баню при 70°C. Реакцию останавливали, подвергая реакционную смесь воздействию воздуха. Затем её разбавляли CH_2Cl_2 и пропускали через колонку с нейтральным оксидом алюминия для удаления медного катализатора. Смесь концентрировали на роторном испарителе, а оставшийся раствор очищали осаждением в холодном толуоле. Соплимер выделяли декантацией и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы (выход 33%).

Наконец, следует отметить довольно экзотическую статью [14], в которой авторы синтезировали новые добавки в форме «зелёной» звезды из ядра водорослей (биоматериал) в качестве ингибиторов полимеризации кремнезёма. Авторы отмечают, что водоросли, как ядро для синтеза дендримеров, ещё не использовались, а стоимость обработки обычных дендримеров высока, и они не являются «зелёными». Звездообразные макромолекулы с биоядром и лучами из ПАА и ПАК синтезировали с помощью экономичного «зелёного» подхода. Синтезированные дендримеры были равно эффективны в ингибировании полимеризации кремнезёма через 12 ч и поддерживали концентрацию растворимого кремнезёма на уровне ~450 м.д. Дендримеры с ПАА показали лучшие результаты по сравнению с дендримерами с ПАК. Кроме того, синтезированные дендримеры функционировали также как зародышеобразователи гетерогенной полимеризации, ингибируя гомополимеризацию кремнезёма.

Модификация микроводорослей. Зелёные микроводоросли собирали из близлежащих источников с пресной водой и использовали как ядро при синтезе дендримеров, поскольку их клеточную стенку трудно разрушить. Микроводоросли сополимеризовали с АА и АК в молярном соотношении 1:2, используя ПСА в качестве инициатора (0,5% мас./об.). Реакционную смесь перемешивали до однородности и выдерживали в течение 3 ч при 65°C. Продукт собирали, промывали водой и ацетоном в течение 30 мин и сушили при 50°C.



Таким образом, можно заключить, что переход от линейной архитектуры акриловых (co) полимеров к разветвлённой при использовании современных методов контролируемой радикальной полимеризации позволяет получать продукты с ценными свойствами, поэтому синтез разветвлённых полимеров является актуальной современной темой исследований. Целью, как правило, является получение материалов с новыми или улучшенными свойствами. Широко варьируются агенты передачи цепи и промежуточные соединения.

Список литературы

1. Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Разветвлённые полимеры *N*-изопропилакриламида: обзор англоязычной литературы за 2005–2020 годы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 12–22. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>
2. Wang W.-J., Wang D., Li B.-G., Zhu S. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyacrylamide Using Semibatch Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43. P. 4062–4069. <https://doi.org/10.1021/ma100224v>
3. Wang D., Wang W.-J., Li B.-G., Zhu S. Semibatch RAFT polymerization for branched polyacrylamide production: Effect of divinyl monomer feeding policies // *AIChE J.* 2012. Vol. 59. P. 1322–1333. <https://doi.org/10.1002/aic.13890>
4. Klemm B., Picchioni F., Mastrigt F. van, Raffa P. Star-like Branched Polyacrylamides by RAFT Polymerization. Part I: Synthesis and Characterization // *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. P. 18762–18770. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03178>
5. Wever D. A. Z., Polgar L. M., Stuart M. C. A., Picchioni F., Broekhuis A. A. Polymer molecular architecture as a tool for controlling the rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions for enhanced oil recovery // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52. P. 16993–17005. <https://doi.org/10.1021/ie403045>
6. Wever D. A. Z., Picchioni F., Broekhuis A. A. Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology // *Eur. Polym. J.* 2013. Vol. 49. P. 3289–3301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.036>
7. Dao V. H., Cameron N. R., Saito K. Synthesis of UHMW Star-Shaped AB Block Copolymers and Their Flocculation Efficiency in High-Ionic-Strength Environments // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, № 20. P. 7613–7624. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01290>
8. Vo C.-D., Rosselgong J., Armes S. P., Billingham N. C. RAFT synthesis of branched acrylic copolymers // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. P. 7119–7125. <https://doi.org/10.1021/ma0713299>
9. Boschmann D., Vana P. Z-RAFT star polymerizations of acrylates: Star coupling via intermolecular chain transfer to polymer // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. P. 2683–2693. <https://doi.org/10.1021/ma0627626>
10. Chen Y., Fuchise K., Narumi A., Kawaguchi S., Satoh T., Kakuchi T. Core-First Synthesis of Three-, Four-, and Six-Armed Star-Shaped Poly(methyl methacrylate)s by Group Transfer Polymerization Using Phosphazene Base // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44. P. 9091–9098. <https://doi.org/10.1021/ma202103d>
11. Kikuchi S., Chen Y., Fuchise K., Takada K., Kitakado J., Sato S., Satoh T., Kakuchi T. Thermoresponsive properties of 3-, 4-, 6-, and 12-armed star-shaped poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]s prepared by core-first group transfer polymerization // *Polym. Chem.* 2014. Vol. 5. P. 4701–4709. <https://doi.org/10.1039/c4py00290c>
12. Haldar U., Roy S. G., De P. POSS tethered hybrid “inimer” derived hyperbranched and star-shaped polymers via SCVP-RAFT technique // *Polymer*. 2016. Vol. 97. P. 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.027>
13. Sinek A., Kupczak M., Mielanńczyk A., Lemanowicz M., Yusa S., Neugebauer D., Gierczycki A. Temperature and pH-Dependent Response of Poly(Acrylic Acid) and Poly(Acrylic Acid-co-Methyl Acrylate) in Highly Concentrated Potassium Chloride Aqueous Solutions // *Polymers*. 2020. Vol. 12. P. 486. <https://doi.org/10.3390/polym12020486>
14. Chauhana K., Patiyala P., Chauhanb G. S., Sharma P. Star-shaped polymers of bio-inspired algae core and poly(acrylamide) and poly(acrylic acid) as arms in dissolution of silica/silicate // *Water Research*. 2014. Vol. 56. P. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.009>

References

1. Baybурдов Т. А., Шмаков С. Л. Branched polymers of *N*-isopropylacrylamide: A 2005–2020 review of english literature. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 12–22 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-12-22>
2. Wang W.-J., Wang D., Li B.-G., Zhu S. Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyacrylamide Using Semibatch Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, pp. 4062–4069. <https://doi.org/10.1021/ma100224v>
3. Wang D., Wang W.-J., Li B.-G., Zhu S. Semibatch RAFT polymerization for branched polyacrylamide production: Effect of divinyl monomer feeding policies. *AIChE J.*, 2012, vol. 59, pp. 1322–1333. <https://doi.org/10.1002/aic.13890>
4. Klemm B., Picchioni F., Mastrigt F. van, Raffa P. Star-like Branched Polyacrylamides by RAFT Polymerization. Part I: Synthesis and Characterization. *ACS Omega*, 2018, vol. 3, pp. 18762–18770. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03178>



5. Wever D. A. Z., Polgar L. M., Stuart M. C. A., Picchioni F., Broekhuis A. A. Polymer molecular architecture as a tool for controlling the rheological properties of aqueous polyacrylamide solutions for enhanced oil recovery. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, pp. 16993–17005. <https://doi.org/10.1021/ie403045>
6. Wever D. A. Z., Picchioni F., Broekhuis A. A. Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology. *Eur. Polym. J.*, 2013, vol. 49, pp. 3289–3301. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.06.036>
7. Dao V. H., Cameron N. R., Saito K. Synthesis of UHMW Star-Shaped AB Block Copolymers and Their Flocculation Efficiency in High-Ionic-Strength Environments. *Macromolecules*, 2019, vol. 52, no. 20, pp. 7613–7624. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01290>
8. Vo C.-D., Rosselgong J., Armes S. P., Billingham N. C. RAFT synthesis of branched acrylic copolymers. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, pp. 7119–7125. <https://doi.org/10.1021/ma0713299>
9. Boschmann D., Vana P. Z-RAFT star polymerizations of acrylates: Star coupling via intermolecular chain transfer to polymer. *Macromolecules*, 2007, vol. 40, pp. 2683–2693. <https://doi.org/10.1021/ma0627626>
10. Chen Y., Fuchise K., Narumi A., Kawaguchi S., Satoh T., Kakuchi T. Core-First Synthesis of Three-, Four-, and Six-Armed Star-Shaped Poly(methyl methacrylate)s by Group Transfer Polymerization Using Phosphazene Base. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, pp. 9091–9098. <https://doi.org/10.1021/ma202103d>
11. Kikuchi S., Chen Y., Fuchise K., Takada K., Kitakado J., Sato S., Satoh T., Kakuchi T. Thermoresponsive properties of 3-, 4-, 6-, and 12-armed star-shaped poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]s prepared by core-first group transfer polymerization. *Polym. Chem.*, 2014, vol. 5, pp. 4701–4709. <https://doi.org/10.1039/c4py00290c>
12. Haldar U., Roy S. G., De P. POSS tethered hybrid “inimer” derived hyperbranched and star-shaped polymers via SCVP-RAFT technique. *Polymer*, 2016, vol. 97, pp. 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.027>
13. Sinek A., Kupczak M., Mielanrczyk A., Lemano-wicz M., Yusa S., Neugebauer D., Gierczycki A. Temperature and pH-Dependent Response of Poly(Acrylic Acid) and Poly(Acrylic Acid-co-Methyl Acrylate) in Highly Concentrated Potassium Chloride Aqueous Solutions. *Polymers*, 2020, vol. 12, pp. 486. <https://doi.org/10.3390/polym12020486>
14. Chauhana K., Patiyala P., Chauhanb G. S., Sharma P. Star-shaped polymers of bio-inspired algae core and poly(acrylamide) and poly(acrylic acid) as arms in dissolution of silica/silicate. *Water Research*, 2014, vol. 56, pp. 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.009>

Поступила в редакцию 10.03.2022; одобрена после рецензирования 24.03.2022; принята к публикации 29.03.2022
The article was submitted 10.03.2022; approved after reviewing 24.03.2022; accepted for publication 29.03.2022