

УДК 541.64:678.74

## СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАКРОМОНОМЕРОВ

*Казанский К. С., Кубиса П., Пенчек Ст.*

Рассмотрены вопросы синтеза и превращений макромолекулярных мономеров (макромономеров) — полимерных молекул, содержащих по крайней мере одну полимеризующуюся, чаще всего ненасыщенную концевую группу или фрагмент, способный к реакциям поликонденсации. Их получают обычно методами радикальной или ионной полимеризации, в которых использование специальных инициаторов или агентов обрыва, а также интенсивная передача цепи обеспечивают введение реакционноспособной группы. Дан обзор работ по полимеризации и сополимеризации макромономеров и проанализированы особенности этих процессов, обусловленные низкой концентрацией реагирующих групп и наличием полимерного заместителя. Рассмотрены применения макромономеров в полимерной инженерии, главным образом, для синтеза гребнеобразных, звездообразных, привитых и других гибридных полимеров.

Библиография — 119 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1360
II. Методы получения макромономеров . . . . .	1361
III. Полимеризация макромономеров . . . . .	1376
IV. Применение макромономеров в полимерной инженерии . . . . .	1379

## I. ВВЕДЕНИЕ

Реакционноспособные олигомеры образуют большое семейство полимеров, имеющих по крайней мере одну концевую функциональную группу, способную к дальнейшим превращениям. Макромолекулярные мономеры или макромономеры (ММ) — это реакционноспособные монофункциональные олигомеры, которые способны к участию в реакциях роста цепи за счет этих групп.

Термин ММ (или еще более кратко «макромер») введен Милюковичем [1] в качестве торгового наименования для группы полистирольных олигомеров с большим разнообразием полимеризуемых концевых групп. Согласно более позднему определению [2], макромеры представляют собой короткоцепные полимеры, количественно сопряженные на одном из концов цепи со способными к полимеризации ненасыщенными группами. Ненасыщенность не является, конечно, единственно возможным источником полимеризуемости ММ, поскольку концевая группа может быть циклической или какой-то иной, хотя примеров групп такого типа мало. Эти группы могут быть введены в молекулу ММ в стадии иницирования или ограничения роста цепи (передачи и обрыва), а также в результате превращения одних концевых групп в другие.

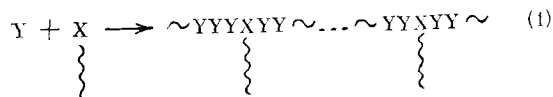
В действительности ММ были известны гораздо раньше, чем появился этот термин. Так, силоксановые ММ со стирольными группами (полисилоксанстирольные ММ) были синтезированы уже в 1962 г. и использованы для получения полистирола с привитыми полисилоксановыми боковыми цепями [3]. Все это напоминает историю с «живыми» полимерами, которые существовали задолго до того, как их стали называть таким образом, однако введение соответствующего термина было чрезвычайно полезно для целей классификации и выявления препаративных возможностей.

Таким образом, ММ может быть схематически представлен как полимерная цепь, имеющая одну концевую группу  $\sim X$ , способную вступать в реакции роста цепи.



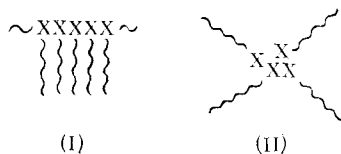
хотя в ряде работ би- и даже полифункциональные олигомеры разного типа также классифицируются как ММ, что неверно.

Если говорить о препаративных аспектах, связанных с ММ, то чаще всего ММ рассматривают как промежуточные вещества для получения привитых сополимеров со строго определенной структурой, в частности, по длине привитых цепей:



где Y — низкомолекулярный сомономер.

Гомополимеризация самого ММ дает регулярный гребнеобразный полимер (I), тогда как в случае очень малых степеней полимеризации та же реакция приводит фактически к звездообразному полимеру (II):



Наряду с другими известными методами препаративной полимерной химии, способы, основанные на ММ, создают перспективы получения полимерных продуктов указанных типов самой различной природы. Особый интерес представляет возможность соединения в одной макромолекуле таких звеньев, которые нельзя объединить прямой или последовательной сополимеризацией и другими подобными методами. Макромonomеры дают, таким образом, возможность обойти неспособность некоторых мономеров полимеризоваться по единому механизму.

Идентификацию ММ проводят обычными методами, характеризуя, главным образом, молекулярную массу ( $\bar{M}_n$ ) и среднюю функциональность ( $\bar{f}_n$ ) по группам X:

$$\bar{f}_n = \frac{\bar{M}_n N_x}{g}$$

где  $g$  — масса анализируемой навески, а  $N_x$  — число найденных в образце функциональных групп. Следует отметить, что в случае ММ в отличие от телехелевых полимеров, используемых в синтезе полимерных сеток, нет такой необходимости достижения высокой функциональности, хотя, конечно, в большинстве синтетических работ авторы стремились к получению соединений с функциональностью, близкой к единице. Дефектность полифункциональных реакционноспособных олигомеров по функциональности имеет обычно более серьезные последствия при их использовании в синтезе полимерных материалов [4].

## II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАКРОМОНОМЕРОВ

Способные к полимеризации группы могут быть введены в макромолекулу практически в любой стадии процесса ее образования. При полимеризации такие группы могут быть непосредственным результатом определенного механизма иницирования, гибели или передачи цепи, а также введения в реакционную смесь специальных веществ (инициаторов, агентов обрыва или передачи цепи). Наконец, группы, способные к последующей полимеризации, могут образоваться в процессе превра-

щения каких-то других концевых групп, которые имел исходный олигомер, и в этом случае для синтеза ММ можно использовать и поликонденсационные олигомеры.

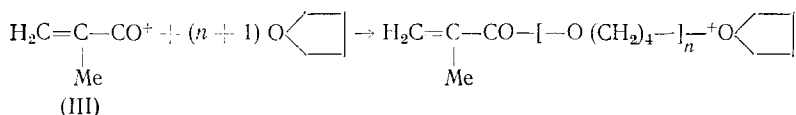
## 1. Полимеризационные методы

### а) Иницирование

Иницирование с последующей «живой» полимеризацией является одним из наиболее прямых методов синтеза ММ. Необходимо, чтобы иницирование под действием введенного инициатора было единственной реакцией возникновения растущих полимерных цепей, а побочные процессы, в том числе полимеризация образующейся концевой группы, не имели бы места. Рассмотрим некоторые примеры таких синтезов.

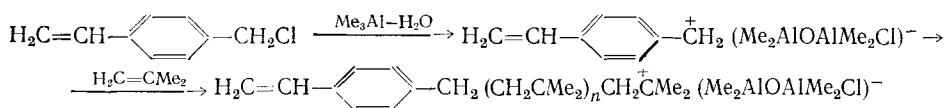
**Катионная полимеризация.** Всего несколько мономеров полимеризуются по «живому» механизму при катионном иницировании. Некоторые из них использованы для синтеза ММ.

Полимеризация тетрагидрофурана под действием ненасыщенной ацилиевой соли (III):



приводит к полимеру, первая из концевых групп которого является метакрилатной, а вторая свободна для любой функционализации [5]. Этот метод пригоден для «живой» катионной полимеризации разных мономеров, поскольку оксокарбениевые ионы (III) могут иницировать полимеризацию таких гетероциклов, как ацетали, сульфиды и амины.

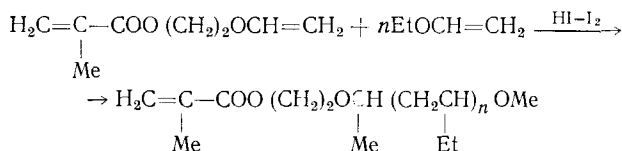
Примером использования катионной полимеризации винильных мономеров может быть работа [6], авторы которой впервые синтезировали полиизобутиленовые ММ, используя в качестве инициатора систему *n*-винилбензилхлорид —  $\text{Me}_3\text{Al}$  — вода в условиях, когда передача цепи исключена:



Число стирильных групп на одну цепь в синтезированных ММ по данным УФ-спектрофотометрии (255 нм,  $\epsilon = 1,68 \cdot 10^4$  л/моль·см) было близко к 1,0, однако авторы [6] заметили некоторое снижение функциональности по этим группам, если синтез проводили при низких концентрациях мономера или высокой конверсии. В связи с этим в модифицированном методе [7] в качестве инициатора использовали *n*-(β-бромэтил)кумилхлорид, который после его встраивания в цепь превращали в концевую стирильную группу действием *трет*-бутилата калия.

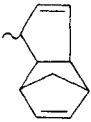
Некоторые характеристики полученных этими способами ММ на основе изобутилена приведены в табл. 1, где даны также сведения об изобутиленовых ММ, синтезированных другими методами.

Полимеризация простых виниловых эфиров под действием системы  $\text{HI} - \text{I}_2$  протекает без обрыва и передачи цепи и приводит к монодисперсным полимерам. Этот факт использован для синтеза ММ на основе этилвинилового эфира [11]:



Полимеризацию проводили при  $-40^\circ$  в толуоле; обрыв цепи достигался введением метанола. Степень полимеризации варьировали, изменяя со-

Характеристики ММ на основе полиизобутилена

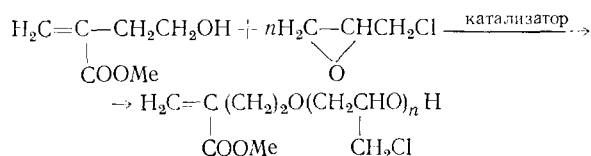
Концевая группа	Метод *	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\bar{I}_n$	Ссылки
$\sim\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	А	10—30	—	[6]
$\sim\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	А	4,2—34,2	0,9—1,1	[7]
$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2$	Б	1,6—3,2	0,95—1,04	[8]
$\sim\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	Б	1,6—13,9	0,98—1,05	[8]
	В	27,0	1,0	[9]
$\sim\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	Б	3,6	1,95**	[10]

\* Методы введения концевых групп: А — иницирование, Б — реакции по концевым группам, В — метод с использованием комбинированного агента-инициатора и передатчика цепи («инифера», см. [9]).

\*\* Бифункциональное производное.

отношение мономера и инициатора в пределах 5—100. Исследование полученных ММ методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и ЯМР подтверждает их предполагаемую структуру.

В последнее время при разработке методов получения олигомеров заданной структуры при катионном иницировании большие надежды связывают с так называемым механизмом «активированного мономера», который позволяет избежать ряда характерных осложнений, в частности, макроциклизации. Этот прием, в котором протонсодержащий инициатор «задает» концевую группу полимера, использован недавно для получения ММ на основе эпихлоргидрина [12]:

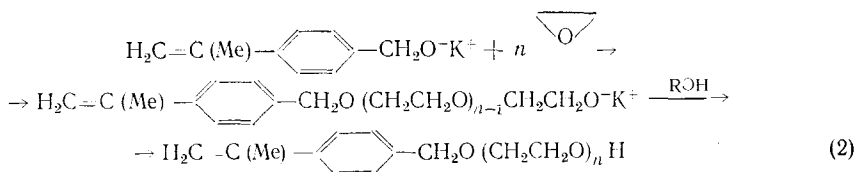


Вполне возможно, что этот подход достаточно универсален.

**Анионная полимеризация.** Круг мономеров, полимеризующихся по «живому» механизму при анионном иницировании, значительно шире, чем в катионных процессах. Практически без ограничений могут быть использованы для получения ММ путем прямого иницирования процессы анионной полимеризации стирола и его производных, диенов (1,3-бутадиена, изопрена), 2- и 4-винилпиридинов, метакрилатов (в условиях, исключающих передачу цепи), некоторых циклических эфиров (чаще всего, окиси этилена), трех- и четырехчленных циклических сульфидов, лактонов, циклосилоксанов<sup>1</sup> и других менее доступных групп мономеров. Образование живых полимеров не является единственной предпосылкой для успешного синтеза ММ: необходимо, чтобы механизм иницирования обеспечивал встраивание будущей полимеризуемой группы в полимерную цепь.

Для синтеза полиоксиэтиленовых ММ использовали, например, алколяты *n*-изопропенилбензильного спирта [13]:

<sup>1</sup> Для последних двух групп мономеров характерна макроциклизация при глубоких степенях превращения.

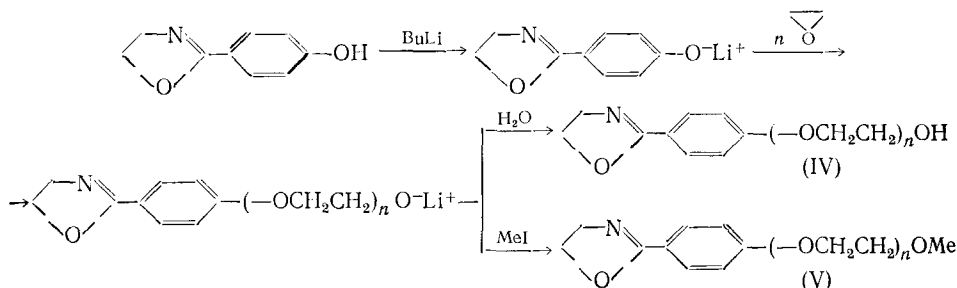


Образующиеся с выходом 75–85% ММ имели молекулярные массы 2000–4500. Они охарактеризованы различными методами; показано, что рассчитанные и наблюдаемые характеристики удовлетворительно совпадают. Ниже приведены молекулярные массы двух образцов по данным [13]:

Из соотношения концентраций мономера и инициатора	2000	4500
Из титрования ненасыщенных групп	1850	5200
По данным ПМР из отношения сигналов протонов ароматических концевых групп и оксиэтиленовых звеньев	1700	4700
Из УФ-спектра (250 нм, $\epsilon=12\,700$ л/моль·см)	2000	4200
По данным светорассеяния	2100	4500

Результаты работы [13] указывают, что процесс действительно идет по схеме (2), однако высокая функциональность вряд ли гарантирована в данном случае, поскольку любая протонсодержащая примесь участвует в этом процессе как соинициатор (см., например, [14]), генерируя цепи без заданных функциональных групп.

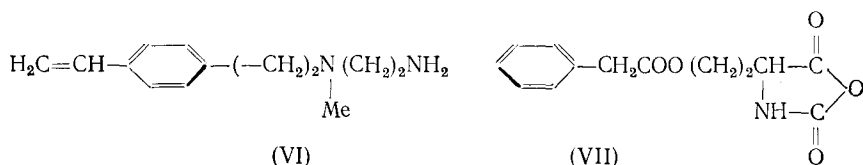
Аналогичным образом синтезируются полиоксиэтиленовые ММ с 2-оксазолиновыми концевыми группами, пригодными для последующей катионной полимеризации [15]. Проведение реакций по схеме:



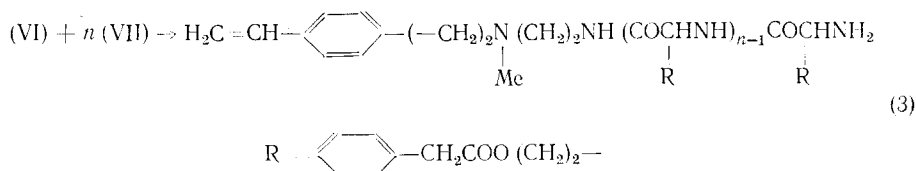
приводит к ММ (IV) и (V), степень полимеризации которых по данным газовой осмометрии составляет ~20 и 40 соответственно; из отношения площадей пиков метиленовых и ароматических протонов в ЯМР-спектре (IV) также получается длина цепи ~20; соединения (IV) и (V) гомо- и сополимеризуются под действием эфирата  $\text{BF}_3$ .

Здесь следует упомянуть также синтез реакционноспособных олигомеров окисей этилена и пропилена под действием алколюлятов аллилового спирта [16], однако в этом случае гарантии получения ММ, однородного по функциональности, еще ниже, так как для полимеризации окиси пропилена характерна интенсивная передача цепи на мономер.

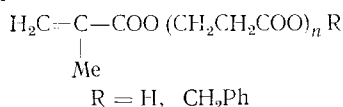
Известно, что полимеризация N-карбоксиянгидридов  $\alpha$ -аминокислот под действием первичных аминов в ряде случаев протекает с количественным инициированием путем присоединения к мономеру. В работе [17] это использовано для синтеза полиаминокислотных ММ, представляющих большой интерес с точки зрения их последующего применения для создания биомедицинских материалов. В качестве инициатора использовали аминопроизводные стирола, например (VI), а как мономер — N-карбоксиянгидрид  $\gamma$ -бензил-L-глутаминовой кислоты (VII).



Процесс полимеризации по схеме (3) приводит к ММ со стирольной концевой группой:



Для иницирования полимеризации  $\beta$ -пропиолактона, как известно, пригодны соли различных слабых кислот, которые эффективны лишь в присутствии таких активаторов, как краун-эфиры. Использование в этом качестве системы метакрилат калия — дибензо-18-краун-6 позволило получить соответствующие ММ [18]:

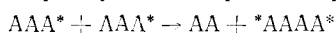


с молекулярными массами 1–15 тыс. и с количественной функциональностью. Аналогичный подход применим и для окиси этилена.

#### б) Реакции дезактивации или гибели активных центров

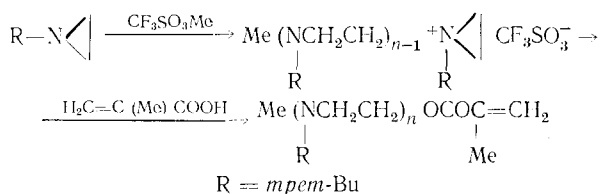
**Катионная полимеризация.** «Живые» механизмы катионной полимеризации, являющиеся необходимым условием для количественного введения требуемых концевых групп на стадии дезактивации, наиболее надежно установлены для гетероциклов. Как справедливо отмечено недавно [19] при анализе проблемы введения функциональных концевых групп в условиях катионной полимеризации с раскрытием цикла, основной помехой здесь является передача цепи на полимер, которая должна быть исключена или пренебрежима. Аналогичные трудности вызывает макроциклизация.

Практически не возникает осложнений при получении ММ из тетрагидрофурана, циклических сульфидов или азиридинов, если проводить процесс до низких степеней конверсии. На более поздних стадиях процесса передача цепи на полимер осложняет синтез ММ в этих и подобных системах, причем дело не ограничивается макроциклизацией, уширением ММР и невозможностью достижения полной конверсии. Еще более серьезным препятствием является диспропорционирование живых полимеров, при котором они частично превращаются в смесь неактивных и бифункциональных растущих макромолекул:



что полностью исключает возможность получения однородных по функциональности ММ при их последующей дезактивации.

Использование стерически затрудненных мономеров частично или полностью подавляет нежелательную передачу цепи на полимер; одним из примеров этого является успешный синтез метакрилатных ММ из *N*-трет-бутилазиридина [20]



Данные газовой осмометрии и ПМР подтверждают структуру полученных ММ, конечная функциональность которых в работе не определена.

Характеристики ММ на основе политетрагидрофурана, полученных методами катионной полимеризации

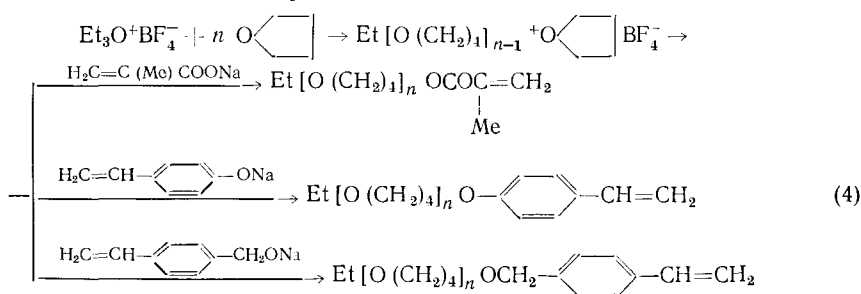
Концевая группа	Метод *	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\bar{T}_n$	Ссылки
$\sim \text{OCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{CH}_2$	А	2,7—9,7	0,93—1,07	[21]
$\sim \text{OCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{Me}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	А	2,3—8,0	—	[24]
$\sim \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}=\text{CH}_2$	А	4,5—9,9	0,90—1,12	[23]
$\sim \text{OCO} - \underset{\text{Me}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	А	8,0	0,98—1,00	[22]
$\sim \text{CO} - \underset{\text{Me}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	Б	1,6—3,4	0,93—1,08	[5]
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}) - \text{CO} \sim \text{OCO} - \text{C}(\text{R})=\text{CH}_2$	В	17,0—55,4	1,71—1,96**	[25]

\* Методы введения концевых групп: А—дезактивация, Б—иницирование, В—метод «иниферов» (см. примечание к табл. 1).

\*\* Бифункциональные производные, R—H, Me.

Большое число различных ММ получено на основе тетрагидрофурана, который является, пожалуй, наиболее типичным мономером, полимеризующимся по катионному «живому» механизму.

Авторы работ [21—23] синтезировали ММ на основе тетрагидрофурана с метакрилатными и стирольными концевыми группами по схеме (4), прерывая полимеризацию путем введения соответствующих агентов при низкой степени конверсии:



Подобно схеме (4) осуществлено введение в полимеры ряда других функциональных групп. Некоторые характеристики ММ на основе тетрагидрофурана, полученных дезактивацией живых полимеров, а также другими методами ионной полимеризации, приведены в табл. 2. Видно, что в большинстве случаев, когда реакцию проводят лишь до низкой степени конверсии, достигается близкая к целевой функциональность. Несомненно, что возможен и более широкий ассортимент полимеризуемых концевых групп.

**Анионная полимеризация.** Впервые синтез ММ методом направленной дезактивации живых анионных полимеров осуществлен на примере полистирола [1, 26, 27]. Они были функционализированы множеством различных групп, способных к полимеризации по кратной связи или с раскрытием цикла, а также к поликонденсации или полиприсоединению.

Дезактивация макроанионов предоставляет гораздо более широкие возможности, чем в случае аналогичных катионов, поскольку, как уже отмечалось, значительно большее число мономеров полимеризуются в этом случае с образованием живых полимеров. Реализацию этих возможностей иллюстрирует табл. 3, где представлено большинство полученных к настоящему времени этим путем ММ. Метод функционализации при синтезе всех указанных ММ в принципе одинаков и состоит в

Характеристики ММ, полученных дезактивацией «живых» анионных полимеров

Полимерная цепь	Полимеризуемая группа	$\bar{M} \cdot 10^{-3}$	$\bar{I}_n$	Ссылки
Полистирол	$\sim \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2^*$	3,8—6,0	0,95—1,10	[28]
Полиоксипропилен	$\sim \text{OCO} - \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$	2,0—4,5	0,87—1,10	[13]
Полиметилметакрилат	$\sim \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$	1,9—7,0	0,87—1,06	[29,30]
»	$\sim \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	1,3—1,4	—	[29,30]
Полиамид **	$\sim \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$	3,7—3,8	0,93—1,07	[31]
Полivinилпиридин	$\sim (\text{CH}_2)_2\text{OCO} - \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$	3,5—6,2	0,70—0,94	[32]
»	$\sim \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$	1,4—4,3	0,70—0,93	[32]
Полидиметилсилоксан	$\sim \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$	3,1—7,4	0,90—1,02	[33]
»	$\sim (\text{CH}_2)_5\text{OCOC}(\text{Me}) - \text{CH}_2$	3,2—7,7	0,92—1,05	[33]

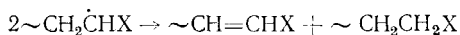
\* ММ на основе полистирола со следующими группами:  $\sim \text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{C}(\text{Me}) = \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{OCH} - \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH} = \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{CH} - \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{OCOC}(\text{Me}) - \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{OCOSCH} - \text{CH} - \text{COOH}$ ,  $\sim \text{CH}_2\text{COOSCH} = \text{CH}_2$ ,  $\sim \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$  получены в работах [1, 26, 27], но количественно не охарактеризованы.

\*\* Полимер 8-окса-6-азабицикло [3, 2, 1] октан-7-она.

реакции нуклеофильного живого макроаниона (чаще всего находящегося в состоянии ионной пары) с электрофильным дезактиватором<sup>2</sup>.

Вероятность побочных реакций, т. е. неселективность функционализации, увеличивается с ростом реакционной способности аниона. Перевод его в менее активную форму в ряде случаев дает положительные результаты, как, например, предварительное превращение поливинилпиридиниевого карбаниона в оксанион реакцией с окисью этилена [32]. Этот же прием часто используют и при функционализации полистирола.

**Радикальная полимеризация.** Одним из возможных механизмов обрыва цепи в радикальной полимеризации является диспропорционирование макрорадикалов по схеме:



Эта реакция приводит к полимерному продукту, половина макромокул которого содержит ненасыщенную концевую группу. Такой механизм обрыва преобладает при полимеризации метилакрилата, метилметакрилата, винилацетата и ряда других мономеров [34]. Отметим, что из-за несколько более высокой энергии активации, чем при рекомбинации, вклад диспропорционирования в гибель макрорадикалов возрастает с увеличением температуры. Однако тенденция к образованию симметрично замещенных двойных связей не открывает перспектив для таких ММ из-за их низкой реакционной способности.

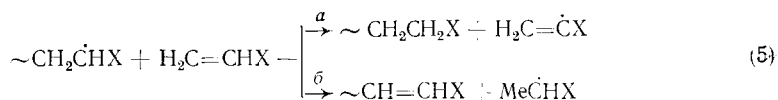
### в) Передача цепи

Синтетические применения реакции передачи цепи как способа введения функциональных групп требуют, чтобы она протекала эффективно, доминируя среди других реакций, ограничивающих длину полимерной цепи. Желательно, чтобы агент передачи цепи не влиял на кинетику полимеризации, т. е. чтобы возникающая в акте передачи новая частица давала начало следующей цепи. По существу, сказанное выше есть только определение истинной передачи цепи. Системы и агенты передачи

<sup>2</sup> Исключение составляет полимеризация бициклического оксалактама, протекающая по механизму активированного мономера [31]; в этом случае анион дезактиватора атакует растущий конец цепи.

цепи, действующие согласно этому принципу, давно известны, особенно в радикальной полимеризации.

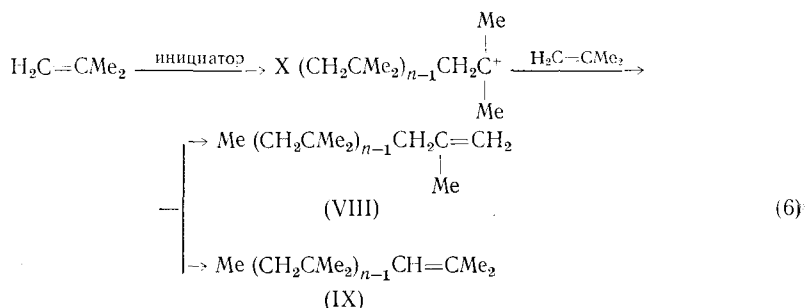
Имеется несколько процессов радикальной и ионной полимеризации, в которых ММ образуются по естественному для этих процессов механизму, т. е. без введения каких-либо специальных агентов передачи цепи. Наиболее очевидным вариантом такого способа получения ММ является полимеризация с интенсивной передачей цепи на мономер. Вообще говоря, возможны два случая, например, для винильных мономеров:



Если никаких других процессов инициирования и обрыва в данной системе нет, двойная связь фиксируется на начальном (путь *a*) или на конечном фрагменте (путь *b*) цепи. В различных по химизму процессах передача цепи типа (5) происходит с переносом атома водорода, протона, гидрид-иона или, реже, более крупной частицы.

Катионная полимеризация. Два типа реакций передачи цепи приводят к ММ в катионной полимеризации — передача цепи на мономер и отщепление протона от активного фрагмента растущей макромолекулы.

Передача цепи на мономер характерна для катионной полимеризации некоторых ненасыщенных соединений. Давно известно, например, что при катионной полимеризации изобутилена образуются макромолекулы, содержащие ненасыщенные группы на конце цепи [35, 36]. При более детальном анализе показано, что число таких групп в полимере с точностью до 5% равно общему числу макромолекул (в интервале молекулярных масс 700–2000) [37], т. е. имеет место интенсивная передача цепи по схеме:



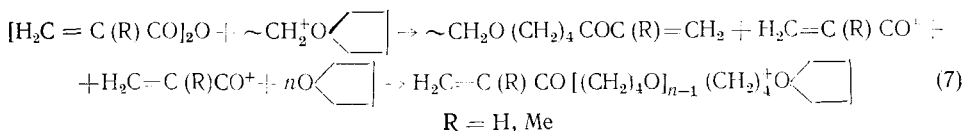
Как показывают данные ЯМР [37], в ММ наряду с концевыми группами (VIII) и (IX) в реакции по схеме (6) образуются другие изомерные им структуры, но все это многообразие видов концевой ненасыщенности сводится исключительно к группам типа (VIII) при использовании в реакции катионных ловушек типа ди-*трет*-бутилпиридина [38].

Катионная полимеризация стирола [39] и  $\alpha$ -метилстирола [40] также ведет к полимерам с ненасыщенными концевыми группами. Они образуются с высоким выходом при полимеризации стирола под действием  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  в неполярных средах [41]. Установлено [42] количественное содержание концевых двойных связей в полимерах аценафтилена, образующихся по катионному механизму.

Ракции передачи цепи на мономер с образованием полимеров с концевыми ненасыщенными группами протекают и при полимеризации некоторых гетероциклов —  $\epsilon$ -капролактона [43], оксепана [44], 2,2-диметилноксетана [45].

Перенос на агент передачи цепи, специально введенный в систему, использован для получения бифункциональных ММ. Давно установлено [46], что ангидриды кислот, например уксусной, действуют как эффективные пердатчики цепи при полимеризации тетрагидрофурана, что позволяет регулировать длину цепи и состав концевых групп. Недавно тот же прием был использован для получения бифункциональных акри-

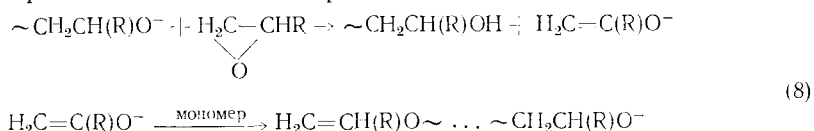
латных и метакрилатных ММ [25, 47]:



Имеется чисто формальная аналогия между процессом (7) и полимеризацией под действием «иниферов» — веществ, выступающих одновременно в качестве инициаторов и передатчиков цепи и введенных в полимерную практику Кеннеди [48]. В уже цитированных работах [8–10] этот метод применен в синтезе различных полиизобутиленовых ММ (см. табл. 1).

Здесь также перспективно применение эффективных ловушек протонов — так называемых «протонных губок», в частности ди-*трет*-бутилпиридина, который осуществляет эффективный транспорт протона.

**Анионная полимеризация.** Наиболее известный случай прямого образования ММ в анионной полимеризации — процессы с участием замещенных оксиранов [49]. Повышенная кислотность атомов водорода в молекулах этих мономеров, с одной стороны, и наличие сильно нуклеофильных алкоксидных анионов, с другой, резко увеличивают скорость процессов передачи цепи на мономер:



вклад которых весьма существен для анионной полимеризации большинства замещенных  $\alpha$ -оксидов. Напомним, что процессы их олигомеризации чаще всего используют для создания гидроксилсодержащих телехелевых полимеров для получения полиуретанов, и в этом смысле реакции (8) препятствуют достижению желаемой функциональности.

Наиболее детально эти реакции изучены на примере окиси пропилена, где возможны два варианта концевых двойных связей:



В условиях полимеризации аллильные группы (X) изомеризуются в *цис*-пропенильные (XI) [50]. Максимальное количество ненасыщенных групп, однако, не превышает 50–55%, и их содержание зависит от температуры синтеза, радиуса щелочного противоиона, который опущен в схеме (8), а также от концентрации спирта в полимеризационной системе [51, 52]. Реакции (8) обнаружены и при полимеризации замещенных глицидиловых эфиров: до 87% ненасыщенных макромолекул образуется при полимеризации, например, *о*-хлорфенилглицидилового эфира, и до 79% — при его сополимеризации с окисью пропилена [52].

Поскольку введение простых полиэфирных фрагментов в макромолекулы представляет практический интерес, комплекс проблем, связанных с передачей цепи как способом синтеза ММ, требует более серьезного анализа.

Передача цепи на мономер свойственна в определенных условиях полимеризации этилена под действием катализаторов циглеровского типа [53, 54], что создает возможность контролируемого превращения этилена в  $\alpha$ -олефины  $\text{C}_6-\text{C}_{20}$ , которые затем могут быть использованы в качестве ММ. В этом случае образуются преимущественно концевые винильные группы, которые затем частично изомеризуются во внутренние двойные связи. Ниже приведена доля винильных групп ( $\beta$ ) в олигомерах этилена [54]:

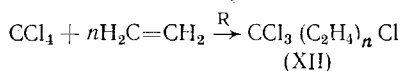
$n$	6	8	10	12	14	16	18
$\beta$ , мол. %	90,4	88,4	86,4	85,5	84,8	84,1	82,5

**Радикальная полимеризация.** Получение реакционноспособных олигомеров (функционализация) с использованием реакции передачи цепи было объектом многих исследований. Успешное внедрение реакционноспособных групп в макромолекулы через специально введенный в систему агент передачи цепи зависит от активности мономера (М) и соответствующего макрорадикала, а также от реакционной способности агента передачи (SH) в процессах переноса цепи и реиницирования:



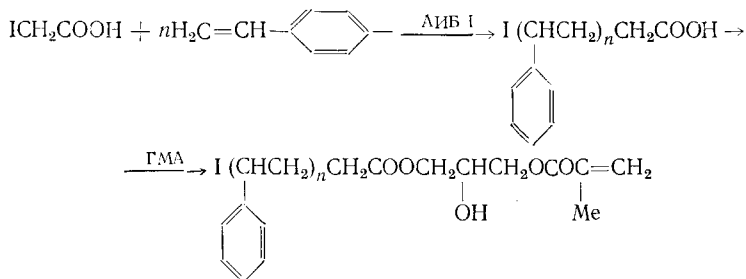
Так, эффективность реинициирования низка у неактивных мономеров, дающих, напротив, реакционноспособные макрорадикалы, которые активнее радикала  $S^{\bullet}$  в схеме (9).

Один из наиболее изученных процессов переноса, имеющих практическое применение, — теломеризация этилена под действием  $\text{CCl}_4$  [56]:



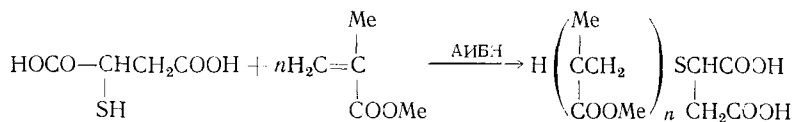
Возможны разнообразные превращения теломера (XII), и его можно рассматривать как полупродукт в синтезе ММ. Имеются примеры использования теломеризации разных мономеров для непосредственного получения ММ [57–62].

Радикальная полимеризация стирола и метилметакрилата в присутствии нодусусной или тиогликолевой кислот приводит к монокарбоксилатному полимеру, который затем функционализируют [57, 58]. Например, проведена теломеризация стирола под действием азодиизобутиронитрила (АИБН) с функционализацией глицидилметакрилатом (ГМА) по схеме:



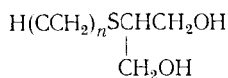
Реакция приводит к соответствующим ММ (молекулярные массы 4,3–7,7 тыс.) с выходом до 90% [58].

Использование тиреоблочной кислоты в качестве телогена позволяет ввести в макромолекулу телехелевый фрагмент с двумя карбоксильными группами [59]:



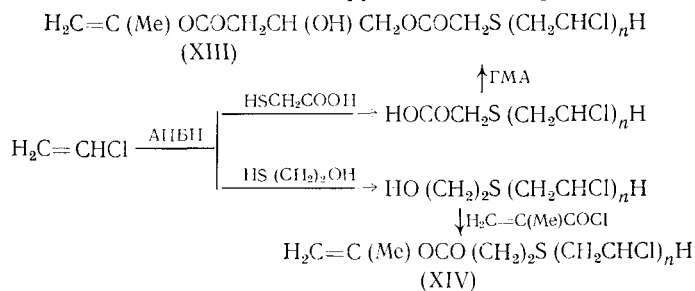
Авторы [59] подчеркивают, что это — первый синтез ММ для последующей поликонденсации с диолами, диаминами и т. п.

Аналогичным образом с применением тiogлицирина получены ММ, содержащие диольную группу на одном из концов полиметилметакрилатной цепи [60]:



Эти ММ также могут использоваться в реакциях поликонденсации или полиприсоединения, например для синтеза модифицированных полиуретанов [60].

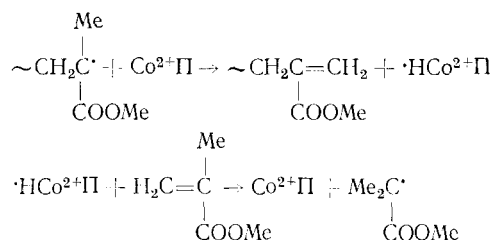
Радикальная теломеризация с последующим введением ненасыщенных групп использована недавно для синтеза ММ винилхлорида и винилиденхлорида [61, 62]. В случае винилхлорида использованы два разных телогена и соответственно два функционализирующих агента:



Продукты (XIII) и (XIV) всесторонне охарактеризованы, они имеют молекулярные массы 1000–2400 и сополимеризуются со стандартными мономерами.

Вернемся к передаче цепи на мономер. Сама по себе эта реакция в обычных условиях не в состоянии обеспечить требуемую функциональность. Действительно, например, в случае метилметакрилата при обычной полимеризации (в массе, начальная концентрация 1 моль/л, 60°, скорости иницирования  $10^{-8}$ – $10^{-6}$  моль/л·с), как можно оценить по величинам кинетических параметров [34], значение  $\bar{f}_n$  по ненасыщенным конечным группам не превышает 0,3–0,4.

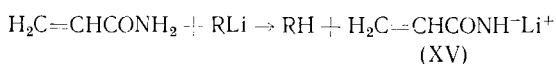
В последнее время обнаружено и детально исследовано резкое ускорение передачи цепи под действием катализаторов [63]. Показано, например, что в присутствии кобальтовых комплексов порфирина  $\text{Co}^{2+}\text{P}$  с высокой эффективностью осуществляется перенос атома водорода от радикала к мономеру при полимеризации метилметакрилата:



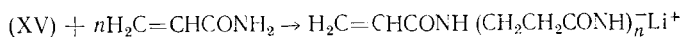
Имеется ряд доказательств (полученных методами ЯМР, электрохимии и др.) этого механизма, результатом которого является образование замещенной метилметакрилатной группы в каждой макромолекуле.

#### г) Прочие полимеризационные методы

Иницирование полимеризации акриламида под действием литийалкилов осуществляется по механизму отрыва протона с сохранением винильной группы [64]:

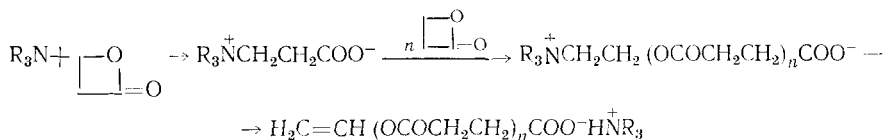


которая затем входит в цепь образующегося поли-β-аланина (найло-



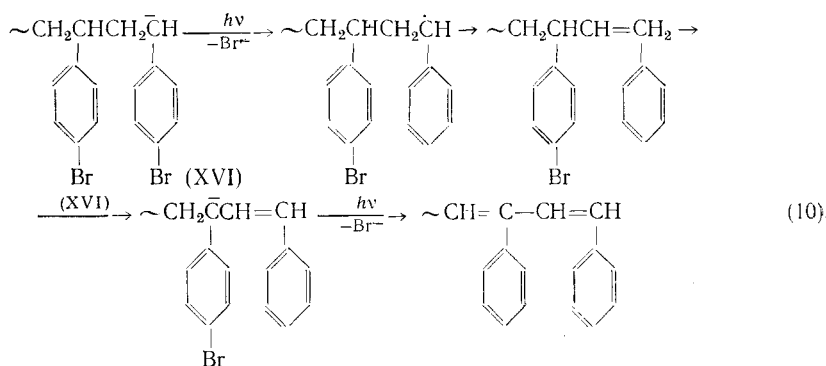
Наиболее высокая функциональность ( $\bar{f}_n = 0,95-1,10$ ) по этим группам достигается, как показано [64], при иницировании *трет*-бутиллитием. Образующиеся ММ полимеризуются под действием радикальных и ионных инициаторов [65].

Ранее (см. с. 00) рассмотрена полимеризация N-карбоксиянгидридов под действием аминов, протекающая с сохранением исходной группы инициатора на конце макромолекулы. В случае ряда мономеров (например,  $\beta$ -пропиолактона, окиси этилена и др.) и третичных аминов полимеризация осложняется нестабильностью первичных активных центров, имеющих цвиттер-ионную природу:



Эта нестабильность приводит к появлению ненасыщенных концевых групп в макромолекулах, что аналогично методу получения олефинов путем перегруппировки по Гофману. В случае полимеров  $\beta$ -пропиолактона [66], окиси этилена [67] и фенилглицидилового эфира [68] двойная связь содержится в каждой макромолекуле. Необходимо отметить, что лишь образующиеся по этому механизму акрилатные концевые группы поли- $\beta$ -пропиолактона представляют реальный интерес с точки зрения возможности их последующего использования как ММ.

Оригинальный метод генерирования двойных связей обнаружен при исследовании фотохимического распада живого поли-*n*-бромстирола [69]:



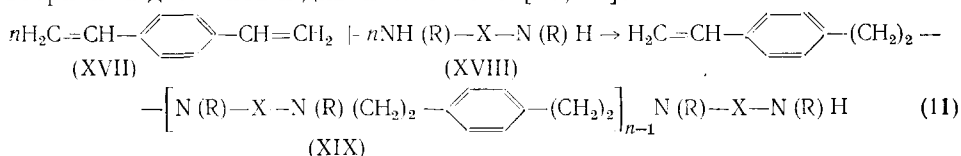
В определенных условиях реакция с количественным выходом приводит к образованию полимеров с 1,3-дифенил-1,3-бутадиеновыми концевыми группами, причем показано, что образующиеся ММ (молекулярная масса  $\sim 50$  тыс.) легко превращаются под действием анионных инициаторов в высокомолекулярные гребнеобразные полимеры. Фотохимическое превращение (10) может протекать и более глубоко, приводя в конечном итоге к полифенилацетилену.

Относительно легкий разрыв цепи полиметилметакрилата при механическом воздействии также использован для синтеза продуктов, подобных ММ [70]. При облучении ультразвуком в бензоле в присутствии *n*-дивинилбензола и последующей дезактивации системы метанолом образуются ММ с молекулярными массами 130–230 тыс. и функциональностью 2,2–12,0, обладающие широким молекулярно-массовым распределением и сильно неоднородные по функциональности. На их основе получены сополимеры со стиролом и метилметакрилатом [70].

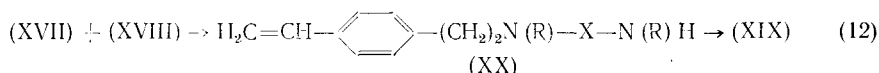
## 2. Полиприсоединение и поликонденсация

Имеется очень ограниченное число примеров применения реакций полиприсоединения и поликонденсации для синтеза ММ. Дело в том, что в большинстве процессов такого типа удлинение полимерной цепи достигается использованием бифункциональных мономеров, и природа концевых групп определяется статистикой и соотношением реагентов. Избыток одного из реагентов или использование монофункционального ограничителя позволяет с высокой точностью гарантировать природу только обеих концевых групп. Для синтеза монофункциональных ММ эти методы почти не применяются.

Удачным примером, который указывает на имеющиеся здесь новые возможности, является каталитическое полиприсоединение с участием вторичных диаминов и дивинилбензола [71, 72]:



Первая стадия в схеме (11) протекает быстро и количественно. Оставшаяся винильная группа при этом сильно пассивируется, за счет чего становится возможным предварительный синтез стехиометрического аддукта (XX) и его последующее полиприсоединение:



Анализ полученных полиаминных ММ методами ГПХ и ЯМР  $^{13}\text{C}$  [71] приводит к величинам молекулярных масс 1800—6600, что соответствует степени конверсии 0,84—0,93 в реакции (11).

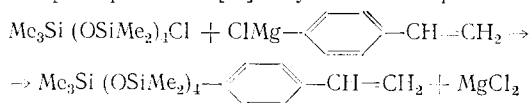
Реакции типа (11) и (12) могут быть использованы также для введения в макромолекулы различных групп, например краун-эфиров, что успешно выполнено в работе [73].

Поликонденсация не дала пока примеров синтеза ММ.

## 3. Реакции функциональных групп макромолекул

Можно получить ММ путем количественной замены какой-либо концевой группы на способную к полимеризации. Такая реакция требует активации замещаемой группы или использования реакционноспособного функционализирующего агента, так что способ дезактивации живых полимеров в этом смысле более естествен. С другой стороны, в методах, основанных на модификации по концевым группам, может быть использован гораздо более широкий круг реакций, основным требованием к которым является полнота превращения.

Исторически первый пример синтеза ММ относится именно к этой области. В 1962 г. Гребер и Риз [3] осуществили реакцию:

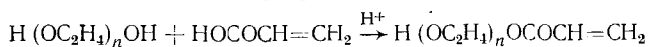


и получили с выходом ~50% полидиметилсилоксановые ММ, которые вступали затем в сополимеризацию со стиролом.

Впоследствии был опубликован ряд сообщений о введении разнообразных полимеризуемых фрагментов при взаимодействии концевых групп с соответствующими функционализирующими агентами. Одним из удобных объектов такой функционализации являются полиэтиленгликоли (ПЭГ) и их монофункциональные аналоги, гидроксильные группы которых легко активируются. На этих реакциях основано, в частности, получение олигоэфиракрилатов, которые широко используют для синтеза трехмерных полимеров [74].

Несомненно, что попытки получения монофункциональных ММ теми же методами путем выбора соответствующей стехиометрии должны при-

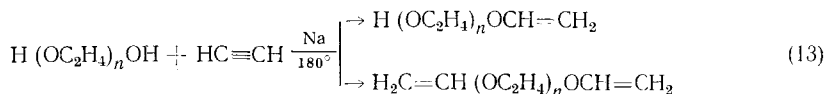
водить к смеси продуктов. Это замечание вполне относится, например, к работе [75], где проведена этерификация ряда гликолей по схеме:



причем монофункциональность конечного продукта не была надежно установлена.

Единственной реальной возможностью синтеза ММ является в связи с этим использование исходных монофункциональных исходных полимеров, а обстоятельствами, определяющими выбор прямой функционализации на стадии полимеризации или замены групп уже в готовом полимере, являются устойчивость полимерной цепи к действию соответствующих агентов и достижение нужной функциональности.

Рассмотрим несколько самых последних примеров получения ММ с помощью таких реакций. В работах [76, 77] с высокой конверсией проведен синтез моно- и дивинильных эфиров ПЭГ:

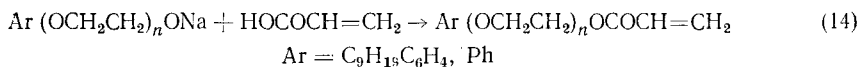


представляющих интерес с точки зрения последующего синтеза макромолекул с краун-эфирными циклами в цепи. Реакция (13) сопровождается разрушением основной цепи, как показывают приведенные ниже результаты хроматографического анализа смеси бифункциональных олигомеров с разной длиной цепи ( $n$ ) по данным [77]:

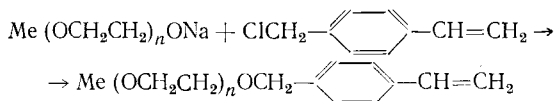
Исходный ПЭГ	Продукты				
	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	
$n=3$	43%	57%	—	—	
$n=4$	23%	33%	44%	—	
$n=5$	—	27%	64%	8%	

В связи с этим требуется выбор более мягких условий, в частности, применение катализаторов фазового переноса [76]. Тот же подход может быть применен к монофункциональным полимерам.

Аналогичными методами, т. е. при активации гидроксильных групп щелочными металлами, получены монофункциональные аллильные [78], акрилатные [79]:

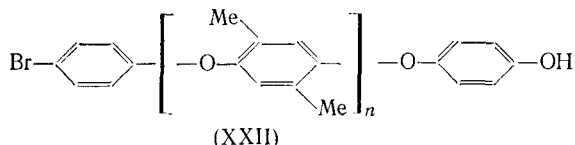
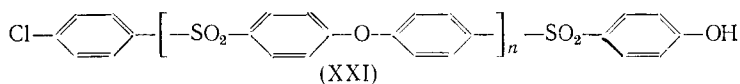


и стирольные производные [79] олигоэфиров:

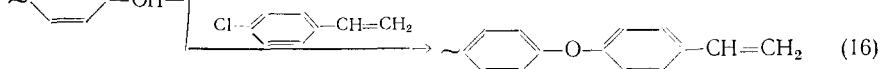
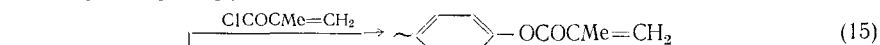


Детальный анализ образующегося акрилатного ММ методами капиллярной газовой и высокоразрешающей жидкостной хроматографии дает распределение ММ по длинам цепи, но одновременно обнаруживается значительное количество исходного спирта, что указывает на неполное протекание реакции (14).

Принципиально новые типы ММ получены в последнее время путем функционализации полиэфирсульфона (XXI) и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (XXII) [80].



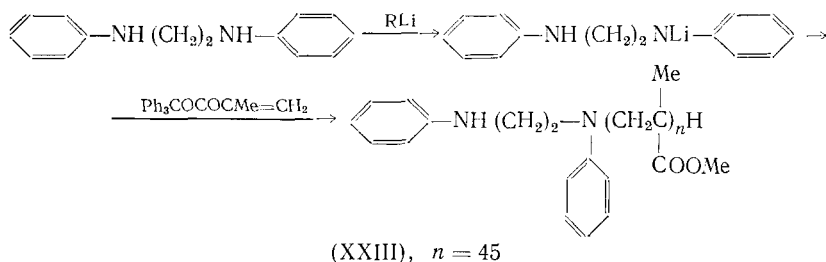
Метод синтеза полимеров обеспечивал в обоих случаях наличие одной фенольной концевой группы, которую затем превращали в метакрилатную или стирольную группы по схемам:



Реакцию (15) проводили в присутствии 4-N,N'-диметиламинопиридина и триэтиламина, а (16) — в условиях фазового переноса.

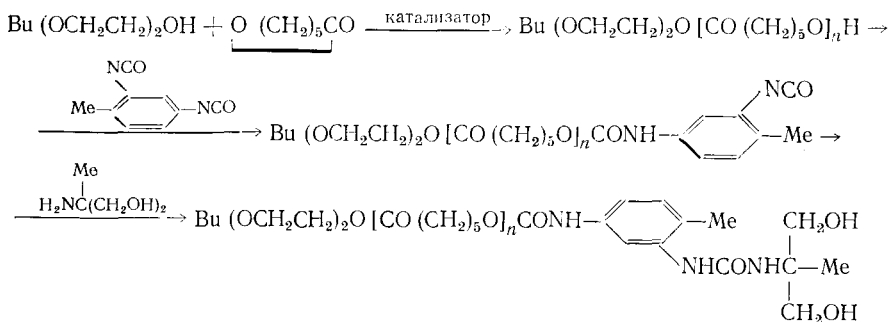
Исходные полимеры (XXI) и (XXII), а также ММ на их основе детально исследованы методами ИК-, спектроскопии и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Равенство интенсивностей сигналов галогенфенильных групп и фенольных или ненасыщенных групп является доказательством планируемой структуры ММ. Полное отсутствие поглощения ОН-групп концевых фенольных фрагментов в ИК-спектрах дополнительно указывает на полноту функционализации [80].

В качестве примера многообразия возможностей и перспектив получения ММ приведем пример синтеза полиметилметакрилатных оптически активных ММ [81], которые представляют несомненный интерес как исходные вещества для создания хиральных сорбентов и хроматографических фаз. Полимеризация рацемического трифенилметилметакрилата под действием литиевых инициаторов в присутствии хиральных диаминов приводит к полимерам с высокой оптической активностью разного знака ( $[\alpha]_D$  составляет от  $-354$  до  $+194^\circ$ ). Концевые группы полимеров определяются исходным литий-амидным инициатором, как, например, в схеме:



Последующая реакция (XXIII) по N—H-связи с метакрилонилхлоридом приводит к ММ, акриламидные концевые группы которого четко идентифицированы с помощью ИК-спектроскопии. Эти ММ сополимеризуются с метилметакрилатом по радикальному механизму.

В ряде случаев направленный синтез ММ предполагает специальное регулирование природы концевой группы уже на стадии получения полимера, чтобы в дальнейшем иметь возможность ее замены. Одной из иллюстраций такого подхода может служить синтез ММ на основе  $\epsilon$ -капролактона [82]:



Полученные ММ способны вступать в реакции полиприсоединения за

счет двух гидроксильных групп в концевом фрагменте. Их используют для создания модифицированных полиуретанов.

Завершая рассмотрение проблем синтеза ММ, отметим, что в последние годы создана система методов введения способных к полимеризации (главным образом, стирольных и акрилатных) групп в макромолекулы разных типов как непосредственно на стадии их синтеза, так и путем вторичных реакций. Методы дезактивации живых полимеров приводят к ММ с наиболее высокой функциональностью. В тех случаях, когда этот путь невозможен, хорошие результаты могут быть достигнуты с помощью реакций по концевым группам, но и здесь в полимере-предшественнике должна быть заложена возможность количественного введения соответствующей группы (или групп).

### III. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МАКРОМОНОМЕРОВ

Способность ММ к полимеризации и сополимеризации с другими мономерами, как полагали *a priori*, должна быть осложнена рядом факторов.

Первым из них, хотя и наиболее тривиальным, следует считать невозможность создать высокие концентрации ММ в реакционной среде из-за их большой молекулярной массы. Низкие концентрации ММ могут, прежде всего, создавать термодинамический запрет на полимеризацию, особенно в тех случаях, когда полимерный заместитель находится непосредственно при двойной связи, что, как правило, резко уменьшает теплоту полимеризации. В условиях гомополимеризации этот фактор должен понижать скорости и средние степени полимеризации ММ, а процессы сополимеризации ММ по той же причине всегда идут в условиях избытка «малого» сомономера. Второе обстоятельство — диффузионные ограничения, которые в данном случае распространяются и на рост цепи, представляющий собой реакцию между макромолекулами.

Полимерный заместитель может, естественно, оказывать сильное стерическое и полярное влияние на реакционную способность двойной связи. В этом смысле наиболее предпочтительны ММ со стирольными и акрилатными группами, особенно если полимерная цепь находится на периферии, т. е. в бензольном ядре или в сложнэфирном фрагменте соответственно.

Наконец, следует считаться с возможной нестабильностью полимерных цепей ММ по отношению к активным центрам, ведущим полимеризацию. Известна, например, склонность полиоксиэтилена к расщеплению под действием радикальных, катионных и даже анионных агентов. Нельзя считать вполне стабильными по отношению к ионным инициаторам полимерные цепи ММ на основе лактонов и силоксанов, в которых легко протекают реакции разрыва цепи и макроциклизации. Вследствие этих причин преобладает тенденция к введению в ММ групп, способных к полимеризации по радикальному механизму.

Возможны и чисто полимерные эффекты, как, например, матричное влияние цепи ММ на рост новых макромолекул (ориентация мономеров и их полимеризация в связанном состоянии, образование стереокомплексов и другие матричные механизмы роста), а также термодинамическая несовместимость исходных и конечных цепей, которая может проявляться как в фазовом расслоении, так и в чисто кинетических эффектах.

Все эти осложнения в той или иной мере реализуются в процессах с участием ММ. Так например, ММ, образующиеся по механизму передачи цепи в радикальной полимеризации метилметакрилата [63], не сополимеризуются непосредственно с исходным мономером, видимо, из-за стерических трудностей и термодинамического запрета. Особенности кинетики полимеризации политетрагидрофуранстирольных ММ и малая длина цепи полученных полимеров объясняют низкой концентрацией ММ [83]. Соплимеризация акриловой кислоты с полиоксиэтиленметакрилатом протекает существенно различным образом в областях рН,

которые отвечают комплексно-связанному или свободному состояниям сомономеров [84].

Кинетика и термодинамика гомополимеризации ММ, однако, изучена пока в весьма незначительной степени, что не дает возможности провести более детальный анализ указанных особенностей этих процессов. Значительно большее внимание уделено сополимеризации ММ, поскольку она является основным путем к полимерам, представляющим практический интерес.

## 1. Сополимеризация с участием макромономеров

Сополимеризация является основным направлением в синтезе полимеров на основе ММ. Радикальное инициирование рассматривается как наиболее предпочтительное из-за его универсальности. Обычное уравнение состава сополимера «малого» мономера ( $M_1$ ) с макромономером ( $M_2$ ) модифицируется из-за низкой концентрации ММ [85]:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \simeq r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

что соответствует случаю так называемой «идеальной» сополимеризации ( $r_1 r_2 = 1$ ) и приводит к простому кинетическому уравнению:

$$r_1 = \ln(1 - \alpha_1) / \ln(1 - \alpha_2) \quad (17)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — конверсии мономеров  $M_1$  и  $M_2$  соответственно. Это, очевидно, упрощает определение реакционной способности мономера  $M_1$ , но затрудняет и часто делает невозможным получение той же величины для ММ. Анализ сополимеризации ММ методом ГПХ посвящена работа [86].

Нетрудно показать также, что при сополимеризации должно происходить встраивание только одиночных звеньев ММ в цепь. Действительно, вероятность образования диады  $M_2 M_2$  и соответственно ее относительная доля в сомономере:

$$f_{M_2 M_2} = r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \left( 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \right)^{-2} \simeq r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}$$

очень мала, а для средних длин блоков можно получить следующие вероятности:

$$\begin{aligned} \bar{p}_1 &= 1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \gg 1 \\ \bar{p}_2 &= 1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} \simeq 1 \end{aligned}$$

Иными словами, рассматриваемая сополимеризация, как правило, близка к статистической, причем вариация констант  $r_1$  и  $r_2$  редко изменяет эту ситуацию, поскольку тактика обычно состоит в том, чтобы полимеризуемые группы ММ по структуре были идентичны «малому» сомономеру.

В табл. 4 приведены величины констант сополимеризации для систем с участием ММ. В основном они относятся к «малому» сомономеру, но и в этом случае мы получаем информацию о реакционной способности ММ, поскольку

$$1/r_1 = k_{12}/k_{11} \quad (18)$$

есть отношение констант скорости присоединения ММ и «малого» сомономера к радикалу последнего. Большой интерес с точки зрения анализа осложнений, обусловленных макромолекулярной природой ММ, представляют величины  $r_2$ , но они известны лишь в редких случаях.

Данные табл. 4 прежде всего указывают на отсутствие каких-либо значительных полимерных эффектов в сополимеризации, поскольку в большинстве случаев величины  $r_1$  близки к характерным для таких же пар низкомолекулярных мономеров (приведены в табл. 4 в скобках);

Таблица 4

Реакционная способность мономеров в процессах радикальной сополимеризации с участием ММ

ММ ( $M_2$ ) *	Сономер ( $M_1$ )	$r_2^{**}$	$r_1^{**}$	Ссылки
Полиэтиленоксидстирол	стирол	1,04 (1,00)	1,18 (1,00)	[87]
»	бутилакрилат	0,60 (0,48)	0,11 (0,15)	[87]
Полиэтиленоксидметакрилат	стирол	0,46 (0,46)	0,41 (0,52)	[88]
Полистиролметакрилат	стирол	—	0,61 (0,66)	[89]
»	бутилакрилат	—	0,82 (0,35)	[89]
Полиизобутиленстирол	стирол	—	1,2—6,6***	[90]
»	метилметакрилат	—	0,48—0,58****	[90]
Поливинилпиридинметакрилат	бутилакрилат	—	8,3	[91]
Полидиметилсилоксанстирол	стирол	—	1,1 (1,0)	[92]
»	метилметакрилат	—	0,60 (0,52)	[92]

\* В названии ММ первая часть относится к структуре цепи, вторая—к концевой группе.

\*\* В скобках приведены величины для низкомолекулярных моделей.

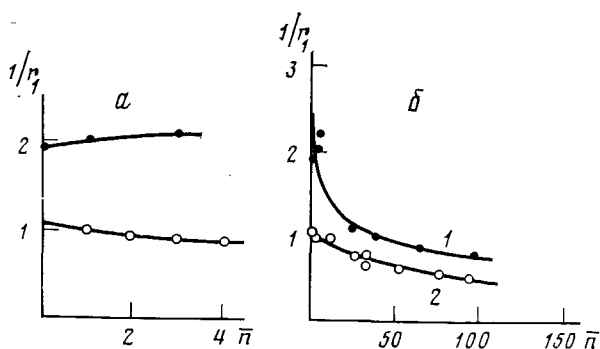
\*\*\* При вариации длины цепи ММ.

\*\*\*\* При вариации растворителя.

то же относится и к немногим значениям  $r_2$  в табл. 4. Исключение составляют системы, где из-за термодинамической несовместимости макромолекул ММ и образующегося полимера происходит микрофазовое разделение системы. Это в значительной степени относится, например, к сополимеризации полиизобутиленстирольного ММ со стиролом и метилметакрилатом [90]. Особенно заметный эффект оказывает увеличение молекулярной массы ММ (от 4,2 до 48 тыс.), что в сополимеризации со стиролом приводит к увеличению  $r_1$  от 1,2 до 6,6; в последнем случае реакционная смесь заметно опалесцирует. Подобные явления обнаружены и в других системах [27, 88].

Еще большую роль несовместимость полимеров может играть при эмульсионной сополимеризации, поскольку в этом случае возможно образование нескольких фаз, и решающим обстоятельством может оказаться скорость диффузии ММ. Показано, в частности, что эмульсионная сополимеризация стирола с полиизобутиленстирольным ММ протекает с образованием привитого сополимера только в каплях мономера, тогда как обычный вариант приводит к полистиролу и непрореагировавшему ММ [93].

В отсутствие явно выраженного разделения на фазы антагонизм между макромолекулами растущего полимера (который состоит преимущественно из  $M_1$ ) и ММ может проявляться в некоторых кинетических эф-



Реакционная способность полиэтиленоксидных ММ разной длины ( $\bar{n}$ ) в радикальной сополимеризации со стиролом ( $M_1$ ) [88]; ММ с метакрилатными (1) и  $n$ -винилбензильными (2) концевыми группами

фектах. К такой точке зрения склоняются авторы работы [88], детально исследовавшие зависимость реакционной способности полиэтиленоксидных ММ от длины цепи (рисунок). В области коротких цепей, как видно из рисунка,  $a$ , зависимость  $r_1$  от длины цепи практически отсутствует, что указывает на несущественное индуктивное и стерическое влияние заместителя на реакционную способность полимеризуемой группы в ММ. В области больших (до  $10^2$ ) длин цепи (рисунок,  $b$ ) наблюдается монотонное понижение величины  $1/r_1$ , скорее всего указывающее на соответствующее снижение реакционной способности ММ по отношению к растущей макромолекуле, т. е. величины  $k_{12}$  в выражении (18). Эти изменения относятся за счет кинетического эффекта исключенного объема в межмакромолекулярных реакциях. Количественного согласия с теорией этого эффекта, однако, не получено, и формулируется идея макромолекулярного антагонизма [88].

Необходимо отметить, что в целом подход к исследованию проблемы реакционной способности концевых групп в полимерах путем изучения сополимеризации ММ является, пожалуй, более корректным, чем анализ процессов превращения телехелевых полимеров в сетчатые [4]. Теория сополимеризации детально разработана, что делает первый подход еще более оправданным.

При переходе к ионной сополимеризации ММ, которая пока практически не затронута, в значительной степени должны проявиться сольватационные взаимодействия, матричные эффекты и т. п.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ МАКРОМОНОМЕРОВ В ПОЛИМЕРНОЙ ИНЖЕНЕРИИ

В препаративных применениях ММ явно доминирует синтез привитых сополимеров. Собственно говоря, все это направление в целом родилось из потребности соединить в одной макромолекулярной системе, как минимум, два разных, часто противоположных свойства, чего не всегда удается достичь методами последовательной полимеризации разных мономеров, блок- или привитой сополимеризации. В привитых полимерах возможно существенно иное соотношение основных и привитых цепей. Относительно большая свобода последних в сравнении с соответствующими фрагментами в блоксополимерах создает в ряде случаев более выгодные условия для микрофазового разделения, что приводит к качественно новым механическим свойствам материалов.

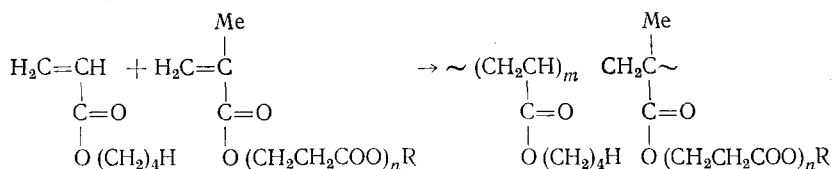
Практически все ММ, синтез и полимеризация которых рассмотрены в предыдущих разделах, использованы для получения привитых сополимеров с разными «малыми» сомономерами. Существенно меньший и пока чисто теоретический интерес привлекла гомополимеризация ММ, приводящая к строго регулярным гребнеобразным полимерам, хотя очевидно, что в этом смысле метод ММ перспективен для создания жидкокристаллических материалов.

Рассмотрим основные тенденции в синтезе привитых сополимеров на основе ММ.

Известно, что введение каучукообразной фазы в пластики — полистирол, материалы на основе эпоксидных смол — повышает их ударную вязкость. Принципиально новый путь предложен авторами работы [93], которые добились повышения в 2,5 раза ударной вязкости полистирола путем введения в него на стадии получения  $\sim 10\%$  привитых полиизобутиленовых фрагментов, используя соответствующий ММ. Микрофазное расслоение и эффект усиления наблюдали лишь в случае относительно высокомолекулярного ММ ( $M_n = 5 \cdot 10^4$ ). Преимуществом такого метода, по мнению авторов [93], перед традиционным введением каучуков (чаще всего, полибутадиена) является высокая стабильность свойств материала во времени, включая его устойчивость к действию природных факторов, например УФ-облучения. Результаты этой работы вряд ли можно считать окончательными, и она открывает новую перспективу решения подобных проблем.

Другим, прямо противоположным по достигаемым результатам направлением физико-механической модификации является введение кристаллизующихся фрагментов в эластомеры. Микрофазовое разделение приводит в этом случае к образованию термически обратимой сшивки и к материалам типа термоэластопластов. Большой интерес в этой связи привлекают полимерные фрагменты на основе лактонов, которые обладают высокой кристалличностью и большой скоростью образования фазы. Известно их использование в блоксополимерах [94, 95].

Привитые сополимеры поли-β-пропиолактона с бутилакрилатом впервые синтезированы недавно [18] через ММ по схеме:



Они действительно обладают свойствами наполненных акрилатных каучуков. Соплимеры, полученные под действием АИБН, имеют молекулярные массы 30—60 тыс. и содержат 46—80 масс.% сложноэфирных фрагментов поли-β-пропиолактона, что соответствует в среднем 1,7—3,5 привитым цепям на макромолекулу. По своим механическим свойствам — прочности и удлинению при разрыве (12 МПа и 380% соответственно) эти материалы приближаются к наполненным каучукам на основе бутилакрилата (12 МПа и 250% соответственно). Свойства термоэластопластов на основе указанных ММ полностью восстанавливаются после цикла «плавление — кристаллизация» и привлекают очевидный интерес.

Ряд примеров направленной модификации традиционных полимерных материалов посредством макромономерной техники дан в последних работах Мильковича [1, 27], который является, несомненно, пионером этой области. Им использованы полистирольные ММ с метакрилатными группами и молекулярными массами от 11 до 16 тыс. Соплимеры таких ММ с этил- и бутилакрилатами, полученные в растворе или в суспензии, обладают четко выраженными свойствами усиленных каучуков с микрофазовым разделением, в которых полистирольные жесткие домены имитируют твердый наполнитель. Большинство сополимеров термопластичны, и их механические свойства существенно улучшаются при сдвиговых воздействиях, например экструдировании, видимо, за счет создания более однородной физической сетки. Ниже приведены основные механические характеристики ряда тройных сополимеров ММ (молекулярная масса  $16 \cdot 10^3$ ) со смесью этил- и бутилакрилатов (1 : 1) по данным [1]:

Содержание ММ, масс. %	25	30	40	45	50
Предел текучести, МПа	—	1,9	8,3	12,4	18,0
Прочность на разрыв, МПа	9,0	11,7	15,2	17,2	20,7
Предельное удлинение, %	730	550	400	350	240

При увеличении содержания ММ сополимеры изменяют комплекс свойств, переходя от термопластичных эластомеров с хорошим восстановлением свойств (20—30% ММ) к гибким термопластам с высокими значениями предела текучести и разрывной прочности (35—45%) и, наконец, к формуемым термопластам, имеющим высокую прочность на разрыв (45—55%).

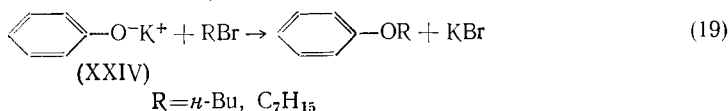
Введение полистирольных ММ в полиакрилонитрил (10 и 50 масс.% ММ) позволяет существенно улучшить условия формирования пленок литьевыми методами при 150°. Положительные эффекты при введении ММ обнаружены и в свойствах поливинилхлорида [27].

Другие направления работ с привитыми сополимерами связаны с приданием материалам разных специфических свойств.

Ряд гетероцепных полимеров обладает, как известно, высокой сольватирующей способностью по отношению к катионам [96, 97], в связи с

чем они широко используются, наряду с краун-эфирами, в качестве сорбентов, солюбилизирующих добавок, катализаторов фазового переноса и т. п. Наибольший интерес, пожалуй, представляет здесь полиоксиэтилен, и имеется ряд работ по созданию соответствующих материалов на основе его ММ [98, 99].

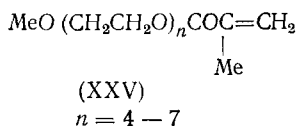
Сшитые полимерные сорбенты на основе сетчатых полимеров стирола с дивинилбензолом, содержащие свободно подвешенные полиоксиэтиленовые цепи, получены с использованием ММ [98]. Таким путем, возможно, удастся преодолеть низкую механическую стабильность сшитого полиоксиэтилена, из-за которой его нельзя непосредственно использовать в качестве хроматографического сорбента. Сольватирующую способность сетчатых привитых сополимеров, содержащих различное количество ММ, изучали на примере реакции Вильямсона:



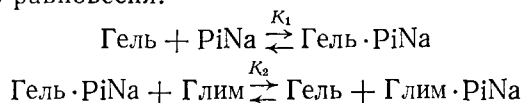
Эта реакция весьма чувствительна к сольватации катиона ионной пары (XXIV), в связи с чем она стала традиционным кинетическим тестом на сольватирующую способность среды [96, 100, 101].

Картина активации реакции (19) сшитым полимерным катализатором, а также аналогичными привитыми сополимерами оказалась весьма сложной. В случае сеток эффект активации зависит от содержания ММ, степени сшивания, пористости, а также степени набухания полимера и его термодинамической совместимости со средой и алкилбромидом. В частности, экстремальную зависимость скорости реакции от содержания ММ в сетке, имеющую максимум при 5 мол. %, связывают [98] с характером распределения реагентов в системе сетчатый полимер — жидкая фаза. В целом, эта интересная работа [98] лишь открывает новый подход к синтезу катализаторов фазового переноса на основе полиоксиэтилена, не решая стоящих здесь многих других вопросов.

Способность подобных систем к иммобилизации соответствующих реагентов продемонстрирована на примере гелей, полученных из ММ типа (XXV) и метилметакрилата с добавками 3—5% сшивающих агентов [99].



В набухом состоянии такие гели оптически прозрачны, что допускает спектрофотометрическое исследование степени связывания ими щелочных пикратов как удобной модели (см., например, [102]), а также состояния последних в полимерной сольватирующей среде. Эксперименты показывают, что равновесия:



в диоксане и хлороформе сильно сдвинуты в сторону пикрата натрия PiNa, иммобилизованного в сетке. Константы  $K_1$  и  $K_2$  оказались величинами ~300 л/моль и 0,1—0,4 для сеток на основе ММ вида (XXV) и аналогичных им по длине глимов; константы несколько меняются с изменением длины цепи.

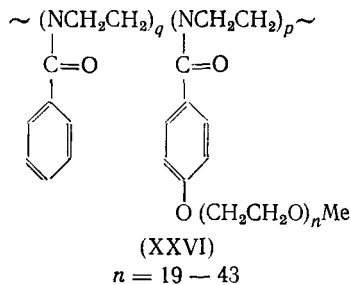
Эти данные указывают на более высокую сольватирующую способность глимов в полимере, чем в растворе, хотя это вряд ли достигается за счет кооперативных эффектов, поскольку глимы с такой длиной цепи являются сами по себе достаточно эффективными сольватирующими агентами [103, 104].

Спектральные исследования [99] состояния пикратов в пленках гелей также подтверждают высокий уровень сольватации, поскольку получен-

ные спектры соответствуют сольватно-разделенным ионным парам, — длины волн максимумов поглощения после удаления растворителя равны 368, 374, 377 и 378 нм для  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  соответственно. Предполагается, что полученные и аналогичные им гели перспективны для исследования реакций реагентов в сольватированном макромолекулами состоянии.

Одним из важных направлений является создание эффективных поверхностно-активных веществ с использованием ММ. Гребнеобразные полимеры с гидрофильной основной и гидрофобной привитой цепями (и наоборот) давно и плодотворно используются для стерической (энтропийной) стабилизации различных дисперсий, эмульгирования и т. п. (см., например, [105]), однако подход с использованием ММ значительно упрощает получение таких веществ и расширяет круг возможных структурных вариантов. Полимеры такого типа представляют интерес также с точки зрения модификации поверхности полимерных материалов и решения проблемы их совместимости. Имеется несколько работ, иллюстрирующих эти возможности [92, 106—109].

Авторы работы [106], используя полиоксиэтиленовые ММ типа (IV) и (V), синтезировали привитые сополимеры структуры (XXVI)



которые из-за наличия гидрофильного (полиоксиэтилен) и гидрофобного (полифенилоксазолин) фрагментов обнаруживают высокую поверхностную активность на границе раздела воздух — вода. Ниже приведены величины поверхностного натяжения ( $\gamma$ , дн/см) при  $28,5^\circ$  для воды и 1%-ных растворов:

Вода	71,4
ММ	56,9
Гомополимер ММ ( $p=3$ )	54,8
Сополимер (XXVI) ( $p/q=1:8,5$ )	28,8

Предполагается, что эти неиногенные поверхностно-активные привитые сополимеры окажутся эффективными стабилизаторами дисперсий, а также антистатическими агентами при введении в пластики подобно аналогичным блоксополимерам [107].

Крайне интересные и многообещающие поверхностные эффекты обнаружены при введении в пленки из полистирола или полиметилметакрилата малых добавок соответствующих привитых сополимеров, содержащих гидрофильные полиамидные [108] или, напротив, гидрофобные полидиметилсилоксановые фрагменты [92, 109]. Измерение контактных углов смачивания водой полистирольных пленок, полученных поливом на стеклянные пластинки, показывает, например, что полиамидные (см. примечание к табл. 3) блоки, даже если их содержание в пленке составляет  $\sim 0,2\%$ , концентрируются на поверхности, прилегающей к стеклу. Это подтверждается и данными инфракрасной фурье-спектроскопии полного внутреннего отражения. Поверхность пленки, обращенная к воздуху, ничем не отличается от обычного полистирола.

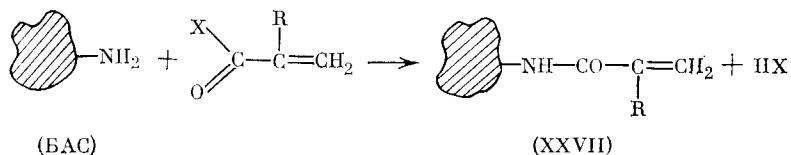
Обратная картина наблюдается для системы полиметилметакрилат — привитой сополимер метилметакрилата с полидиметилсилоксан-метакрилатом [110]. В этом случае силоксановые блоки концентрируются на «воздушной» поверхности пленки, приводя к ее резкой гидрофобизации;  $\cos \theta$ , где  $\theta$  — краевой угол смачивания, изменяется от 0,5 до  $-0,2$  при введении не более 0,5 масс.% силоксанового компонента. Другая

поверхность пленки также несколько обогащена привитым сополимером, причем его распределение по толщине пленки четко следует из данных отражательной ИК-спектроскопии. Этот эффект, обусловленный макроскопическим разделением сополимера по объему, оказывается весьма устойчивым и практически полностью сохраняется при продолжительной отмывке поверхности *n*-гексаном — хорошим растворителем для полидиметилсилоксана. В случае подобной модификации поверхностей статистическими или блочными сополимерами, а также гомополимерами силоксанов такая отмывка почти полностью элиминирует эффект гидрофобизации.

Можно полагать, что применение дифильных привитых сополимеров окажется перспективным средством воздействия на совместимость полимеров в композитах, характер и устойчивость микрофазового расслоения, модификацию полимерных пленок и волокон.

Дифильность является вообще одним из главных качеств привитых сополимеров, широко используемым для создания биомедицинских материалов. Благодаря ММ, здесь также открыт ряд новых подходов.

Иммобилизацию биологически-активных соединений (БАС) — белков, ферментов и др. — на макромолекулах или в сшитых гидрофильных гелях через промежуточные «макромономеры» последовательно развивают Платэ с сотр. [111—113]. Принцип метода состоит в создании ММ при реакции ацилирования БАС



и последующей сополимеризации образующегося акриламидного ММ с подходящим сомономером в отсутствие или при наличии сшивающего агента. Возможна прививка (XXVII) к различным материалам, например под действием  $\gamma$ -облучения. Функциональность ММ (XXVII) зависит, естественно, от числа исходных аминогрупп в БАС и степени их замещения, что детально рассмотрено в оригинальных работах этой группы авторов (см. обзор [112]).

Важным условием достижения конечной цели является сохранение БАС своей активности на всех стадиях иммобилизации. На примере сывороточного альбумина человека [113] и ряда других белков показано, что БАС сохраняют свою вторичную структуру и в них при модификации не затрагиваются центры связывания.

Рассматриваемый подход позволил создать новые эффективные сорбенты для биоспецифической хроматографии, материалы с повышенной гемосовместимостью, достаточной даже для венозного протезирования. Важным следствием этих работ являются также четкие корреляции между гемосовместимостью полимера и эффективностью его воздействия на свертывающую систему крови.

Эффективно развивается и другое направление в создании биомедицинских материалов, использующее чисто синтетические ММ [17, 73, 114—116]. Введение полиаминокислотных, полиаминных, полиамидных, а также полисахаридных фрагментов, обладающих «биологическим» сродством, в обычные полимеры, чаще всего, в полистирол, играющий роль инертного гидрофобного носителя, позволяет получать двухфазные материалы, являющиеся основой для создания биосорбентов, специфических мембран, антитромбогенных покрытий.

В последнее время большой интерес привлекает проблема разделения *B*- и *T*-лимфоцитов, являющаяся одной из ключевых в современной медицинской иммунологии [117]. Материалы, созданные на основе ММ, обладают высокой селективностью в таком разделении и интенсивно исследуются. Ниже приведены коэффициенты селективности адсорбции  $A_B/A_T$  соответствующих клеток на полистироле и привитых сополимерах

с полиаминокислотными (см. схему (3)) и полиаминными (XIX) фрагментами (в скобках указано массовое содержание последних) по данным [114—116]:

Полистирол (ПС)	—	1,18
ПС с привитой полиаминокислотой	(26%)	1,54
То же	(50%)	2,15
ПС с привитым полиамином	(9%)	4,47
То же	(15%)	2,89
»	(25%)	2,45
»	(50%)	3,16

Селективность привитых сополимеров часто находится в антагонизме с общей адсорбцией лимфоцитов на колонках такого типа [115]. Последние оценки показывают, однако, что популяцию Т-лимфоцитов (например, используя сополимер полистирола с 9%-ным содержанием полиамином) с чистотой ~95% можно получить с выходом до 50%. С этой целью колонки дополнительно модифицируют белками, например альбумином [115], или добавками, регулирующими гидрофильность материала.

В целом биомедицинское направление как область применения ММ развивается в настоящее время наиболее интенсивно.

\* \*  
\*

Таким образом, в области реакционноспособных олигомеров возникло и интенсивно развивается новое направление, которое существенно обогатило синтетическую полимерную химию. Использование ММ, содержащих одну концевую полимеризационно-способную, чаще всего ненасыщенную группу, позволило получить ряд принципиально новых гребнеобразных и привитых полимеров. Детально разработаны способы введения функциональных групп — иницирование и дезактивация в ионной полимеризации, радикальная теломеризация. Появились первые обзоры работ в этой новой области [118, 119]. Можно предположить, что это направление, а также параллельно развивающийся синтез блоксополимеров станут источником новых полимерных материалов для различных целей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Milkovich R. In: Anionic Polymerization. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. № 166/Ed. McGrath J. E. Washington: Amer. Chem. Soc. 1981, p. 41.
2. Sierra-Vargas J., Franta E., Rempp P. Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 2603.
3. Greber G., Reese E. Ibid., 1962, B. 55, S. 96.
4. Энтелс С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985.
5. Sierra-Vargas J., Zilliox J. G., Rempp P., Franta E. Polym. Bull., 1980, v. 3, p. 83.
6. Kennedy J. P., Frisch K. C. IUPAC Int. Symp. on Macromolecules. Preprints. Florence, 1980, v. 2, p. 162.
7. Kennedy J. P., Lo C. Y. Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 1982, v. 23, p. 99.
8. Kennedy J. P., Hiza M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1983, v. 21, p. 1033.
9. Farona M. F., Kennedy J. P. Polym. Bull., 1984, v. 11, p. 359.
10. Liao T. P., Kennedy J. P. Ibid., 1981, v. 6, p. 135.
11. Higashimura T., Aoshima S., Sawamoto M. IUPAC Symp. on Cationic Polymerization. Abstracts. Jena, 1985, p. 7.
12. Penczek St. Ibid., p. 9.
13. Masson P., Bejnert G., Franta E., Rempp P. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 17.
14. Sepulchre M., Paulas G., Jerome K. Makromol. Chem., 1983, B. 184, S. 1849.
15. Kobayashi S., Kaku M., Mizutani T., Saegusa T. Polym. Bull., 1983, v. 9, p. 169.
16. Jack J., Stuart R. S., Plumb J. B. Пат. США 3378075 (1969).
17. Maeda M., Inoue S. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1981, B. 2, S. 537.
18. Sosnowski S., Arkhipovich G. N., Slomkowski S., Kazanski K. S., Penczek St. См. [11], p. 88.
19. Goethals E. J. IUPAC Symp. on Macromolecules. Preprints, Amherst, 1982, p. 204.
20. Goethals E. J., Viegels M. A. Polym. Bull., 1981, v. 4, p. 521.
21. Asami R., Takaki M., Kita K., Asakura E. Ibid., 1980, v. 2, p. 713.
22. Takaki M., Asami R., Kawabara T. Ibid., 1982, v. 7, p. 521.
23. Asami R., Takaki M., Kyuda K., Asakura E. Polym. J., 1983, v. 15, p. 139.
24. Sierra-Vargas J., Franta E., Rempp P. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 277.
25. Kress H.-J., Heitz W. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1981, B. 2, S. 427.

26. *Milkovich R., Chiang M. T.* Пат. США 3786116 (1974); РЖХим., 1974, 23С504.
27. *Schulz G. O., Milkovich R. J.* Appl. Polym. Sci., 1982, v. 27, p. 4773.
28. *Asami R., Takaki M., Hanahata H.* Macromolecules, 1983, v. 16, p. 628.
29. *Anderson B. C., Andrews G. D., Arthur P., Jacobson H. W., Melby L. R., Platis A. J., Sharkey W. H.* Ibid., 1981, v. 14, p. 1599.
30. *Lutz P., Masson P., Beinert G., Rempp P.* Polym. Bull., 1984, v. 12, p. 79.
31. *Hashimoto K., Sumimoto H., Kawasumi M.* Ibid., 1984, v. 11, p. 121.
32. *Rao P. R., Masson P., Lutz P., Beinert G., Rempp P.* Ibid., 1984, v. 11, p. 115.
33. *Kawakami Y., Miki Y., Tsuda T., Murthy R. A. M., Yamashita Y.* Polym. J., 1982, v. 14, p. 913.
34. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
35. *Plesch P. H. J.* Chem. Soc., 1950, p. 543.
36. *Kennedy J. P., Thomas R. M. J.* Polym. Sci., A, 1963, v. 1, p. 331.
37. *Puskas I., Banas E. M., Nerheim G. A. J.* Polym. Sci., Polym. Symp., 1976, v. 56, p. 191.
38. *Guhanoyogi S. C., Kennedy J. P., Ferry W. F. J.* Macromol. Sci.—Chem., 1982, v. 18, p. 25.
39. *Pepper D. C., Reilly P. J.* Proc. Chem. Soc., 1961, p. 460.
40. *Worsfold D. J., Bywater S. J.* Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 4917.
41. *Higashimura T., Hiza M., Hasegawa H.* Macromolecules, 1979, v. 12, p. 217.
42. *Pask S. P., Plesch P. H., Kingston S. B.* Makromol. Chem., 1981, B. 182, S. 3031.
43. Джавадян Э. А., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15А, с. 1982.
44. *Baran T., Brzezinska K., Matyjaszewski K., Penczek St.* Makromol. Chem., 1983, B. 184, S. 2497.
45. *Kops J., Sprangard H.* Macromolecules, 1982, v. 15, p. 1225.
46. Розенберг Б. А., Пономарева Т. И., Наркевич Л. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1967, т. 175, с. 365.
47. Матвеева Н. Г., Туровская Л. Н., Кузаев А. И. Acta Polymerica. 1983, B. 34, S. 735.
48. *Kennedy J. P., Marechal E.* Carbocationic Polymerization. N. Y.: John Wiley Inter-sci. 1982.
49. *Price C. C., Carmelite D. D. J.* Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 4029.
50. *Steiner E. C., Pelletier R. R., Trucks R. O.* Ibid., 1964, v. 86, p. 4678.
51. Гладковский Г. А., Головина Л. П., Веденеева Г. Ф., Лебедев В. С. Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15А, с. 1221.
52. *Stolarzewicz A., Becker H., Wagner G.* Acta Polymerica, 1981, B. 32, S. 483, 764, 1982, B. 33, S. 34.
53. Брикентейн Х.-М. А., Матковский П. Е., Руссиян Л. Н., Старцева Г. П., Семенов А. А., Герасина М. П. В сб.: Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов, вып. 7. Черноголовка, 1978, с. 83.
54. Руссиян Л. Н., Матковский П. Е., Дьячковский Ф. С., Брикентейн Х.-М. А., Старцева Г. П., Герасина М. П. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 1831.
55. Матковский П. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980.
56. Фрейдлина Р. Х., Васильева Е. И., Чуковская Е. Ц., Энглин Б. А. В сб.: Успехи химии полимеров. М.: Химия, 1966, с. 138.
57. *Ito K., Usami N., Yamashita Y.* Macromolecules, 1980, v. 13, p. 216.
58. *Yamashita Y., Ito K., Mizura H., Okada K.* Polym. J., 1982, v. 14, p. 255.
59. *Yamashita Y., Chujo Y., Kobayashi H., Kawakami Y.* Polym. Bull., 1981, v. 5, p. 361.
60. *Chujo Y., Tatsuda T., Yamashita Y.* Ibid., 1982, v. 8, p. 239.
61. *Boutevin B., Pietrasanta Y., Taha M., El Sarraf T.* Ibid., 1983, v. 10, p. 157.
62. *Boutevin B., Pietrasanta Y., Taha M., El Sarraf T.* Makromol. Chem., 1983, B. 184, S. 2401.
63. Кармилова Л. В., Пономарев Г. В., Смирнов Б. Р., Бельговский И. М. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 223.
64. *Huang C. Y.* Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1983, v. 24, p. 60.
65. *Leoni A., Franco S., Polla G. J.* Polym. Sci., 1968, v. A6, p. 3187.
66. *Yamashita Y., Ito K., Nakaita F.* Makromol. Chem., 1969, B. 127, S. 292.
67. *Kazanskii K. S., Solovyanov A. A., Entelis S. G.* In: Advances in Ionic Polymerization. Warszawa: Polish Sci. Publ., 1975, p. 77.
68. Куц П. П., Лагодзинская Г. В., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21Б, с. 708.
69. *Koenigsberg I., Jagur-Grodzinski J. J.* Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1983, v. 21, p. 2535.
70. *Fukutomi T., Yokota A., Ishizu K.* Ibid., 1984, v. 22, p. 2983.
71. *Nitadori Y., Tsuruta T.* Makromol. Chem., 1980, B. 180, S. 1877.
72. *Maeda M., Nitadori Y., Tsuruta T.* Ibid., 1980, S. 181, S. 2245, 2251.
73. *Nishimura T., Maeda M.* Ibid., 1982, B. 183, S. 29.
74. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983.
75. Горин Г. А., Макаров М. А. Журн. орган. химии, 1967, т. 3, с. 1000.
76. *Mathias L. J., Canterberry J. B.* Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1981, v. 22, p. 38; 1982, v. 23, p. 171.
77. *Mathias L. J., Canterberry J. B., South M.* IUPAC Symp. on Macromolecules. Preprints. Amherst, 1982, p. 212.

78. Isajama K., Hata N. Яп. пат. 56—77110 (1982); РЖХим, 1983, 20С593.
79. Schulz W. W., Kaladas J., Schulz D. N. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1984, v. 25, p. 115.
80. Percec V., Rinaldi P. L., Auman B. C. Polym. Bull., 1983, v. 10, pp. 215, 397.
81. Okamoto Y., Shohi H., Yuki H. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1983, v. 21, p. 601.
82. Bezwada R. S., Stivala S. S. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, v. 23, p. 278.
83. Asami R., Takaki M., Kyuda K., Sukanaga N. Polym. J., 1983, v. 15, p. 261.
84. Казанский К. С. XXII Конф. по высокомолекулярным соединениям. Тезисы докл. Алма-Ата, 1985, с. 13.
85. Kennedy J. P., Lo C. Y. Polym. Bull., 1982, v. 8, p. 63.
86. Revillon A., Hamaide T. Ibid., 1982, v. 6, p. 235.
87. Hamaide T., Revillon A., Guyot A. Europ. Polym. J., v. 20, p. 855.
88. Ito K., Tsuchida H., Hayashi A., Kitano T., Yamada E., Matsumoto T. Polym. J., 1985, v. 17, p. 827.
89. Schulz G. O., Milkovich R. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1984, v. 22, p. 1633.
90. Kennedy J. P., Lo C. J. Polym. Bull., 1985, v. 13, p. 343.
91. Sewerini F., Pegorato M., Saija L. Angew. Makromol. Chem., 1985, B. 133, p. 111.
92. Kawakami Y., Yamashita Y. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1984, v. 25, p. 245.
93. Kennedy J. P., Lo C. Y. Polym. Bull., 1985, v. 13, p. 441.
94. Sharkey W. H. In: Ring-Opening Polymerization. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., № 286/Ed. McGrath J. E. Washington: Amer. Chem. Soc., 1985, p. 373.
95. Hsieh H. L., Wang I. V. Ibid., p. 161.
96. Yamazaki N., Hirao A., Nakahama I. J. Macromol. Sci.—Chem., 1979, v. A13, p. 321.
97. Барабанов В. А., Давыдова С. Л. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24А, с. 899.
98. Hamaide T., Mariaggi N., Foureys J. L., Le Perchec P., Guyot A. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1984, v. 22, p. 3091.
99. Xu W. Y., Smid J. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1984, B. 5, S. 173.
100. Rokstad O. A., Ugelstad J., Lid H. Acta Chem. Scand., 1969, v. 23, p. 782.
101. Филиппова О. Е., Топчиева И. Н., Луценко В. В., Зубов В. П. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 402.
102. Arkhipovich G. N., Ugolkova Ye. A., Kazanskii K. S. Polym. Bull., 1984, v. 12, p. 181.
103. Liu K.-J. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 308.
104. Архипович Г. Н., Дубровский С. А., Казанский К. С., Шупик А. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23А, с. 1653.
105. Дисперсионная полимеризация в органических средах/Под ред. Баррета К. Е. Дж. Л.: Химия, 1979.
106. Kobayashi Sh., Mizutani T., Saegusa T. Makromol. Chem., 1984, B. 185, S. 441.
107. Saegusa T., Kobayashi Sh. J. Macromol. Sci.—Chem., 1984, v. A21, p. 1021.
108. Hashimoto K., Sumimoto H., Kawasumi M. Polym. J., 1985, v. 17, p. 1045.
109. Kawakami Y., Yamashita Y. См. [94], p. 245.
110. Yamashita Y., Tsukahara Y. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 289; J. Macromol. Sci.—Chem., 1984, v. A21, p. 997.
111. Plate N. A., Valuev L. I., Chupov V. V. Pure Appl. Chem., 1984, v. 56, p. 1351.
112. Платэ Н. А., Валуев Л. И., Чупов В. В. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27А, с. 2019.
113. Валуев Л. И., Чупов В. В., Платэ Н. А. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, 1985, т. 26, с. 404.
114. Kataoka K., Okano T., Sakurai Y., Nishimura T., Inoue S., Watanabe T., Maruyama A., Tsuruta T. Europ. Polym. J., 1983, v. 19, p. 979.
115. Kataoka K., Okano T., Sakurai Y., Nishimura T., Maeda M., Inoue S., Watanabe T., Tsuruta T. Makromol. Chem., Rapid Commun., 1982, B. 3, S. 575.
116. Sumimoto H., Kobayashi K., Hashimoto K. J. Macromol. Sci.—Chem., 1984, v. A21, p. 1049.
117. B and T Cells in Immune Recognition/Eds. Loo F., Rouelants G. E. L.: John Wiley, 1977.
118. Yamashita Y. High Polymers Japan, 1982, v. 31, p. 988.
119. Rempp P. F., Franta E. Adv. Polym. Sci., 1984, v. 58, p. 1.

Институт химической физики АН СССР, Москва;  
 Центр молекулярных и макромолекулярных  
 исследований ПАН, Лодзь, ПНР