

Современное состояние исследований трехмерной радикальной сополимеризации

В.П.Рощупкин, С.В.Курмаз

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской области, факс (096) 515–5420

Проанализировано состояние исследований трехмерной радикальной сополимеризации полифункциональных виниловых соединений с различными мономерами. Обсуждены механизмы взаимосвязи кинетики сополимеризации со структурно-физическими превращениями реакционной среды и строением образующихся сетчатых полимеров. Отмечена ведущая роль методов спектрального мониторинга в исследованиях *in situ* структурно-кинетических взаимосвязей в процессах трехмерной радикальной сополимеризации. Рассмотрены новые подходы к управлению этими процессами, основанные на использовании реакций катализа передачи цепи и «живой» радикальной полимеризации.

Библиография — 178 ссылок.

Оглавление

I. Введение	247
II. Микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной сополимеризации и строение сополимеров	248
III. Методы исследования процессов трехмерной радикальной сополимеризации <i>in situ</i>	255
IV. Управление процессами трехмерной радикальной сополимеризации и дизайн сетчатых макромолекулярных структур	260
V. Заключение	271

I. Введение

Использование трехмерной радикальной сополимеризации (ТРСП) полифункциональных соединений (M_1), содержащих несколько двойных связей, с мономерами (M_2) значительно расширяет возможности целенаправленного конструирования структуры сетчатых полимеров путем варьирования строения исходных соединений и состава олигомер-мономерных смесей. На основе ТРСП реализованы высокотехнологичные процессы по производству полимерных сорбентов, мембран, лазерных видеодисков, контактных линз,¹ градиентных оптических материалов,² элементов компьютерной оптики,³ микроэлектроники,⁴ а также композитов, используемых в том числе в технике специального назначения.⁵ Производство, а по сути, синтез подобных изделий характеризуется высоким уровнем интеграции таких разнородных процессов, как химическая реакция ТРСП, формирование структуры сополимера, микросинтез компонентов,

стеклование реакционной среды и диффузионный обмен мономерами в гель-полимерных системах. Поэтому актуальной является задача рассмотрения ТРСП как единого комплекса взаимосвязанных химических и структурно-физических превращений.

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных определению констант сополимеризации сомономеров M_1 и M_2 , исследованиям механизма гелеобразования, структуры и свойств образующихся сополимеров, а также теоретическому описанию и компьютерному моделированию процессов ТРСП. Часть из них рассмотрена в обзорах^{1,4,6}, но при этом практически не были затронуты структурно-кинетические взаимосвязи, играющие ключевую роль в управлении процессами ТРСП. Рост числа публикаций по данной проблеме свидетельствует о начале качественно нового этапа, для которого характерны исследования структурно-кинетических корреляций в процессах ТРСП *in situ* методом спектрального мониторинга в режиме реального времени и разработка новых эффективных подходов к управлению этими процессами с помощью катализаторов передачи цепи и агентов «живой» радикальной полимеризации.

Данный обзор посвящен анализу новых тенденций в исследованиях механизмов процессов ТРСП. Рассмотрен широкий круг реакционных систем $M_1 + M_2$ с существенно различающимися по структуре и свойствам олигомерами и мономерами, на которых проанализировано влияние как химических (относительная реакционная способность связей $C=C$ в M_1 и M_2), так и физических (длина олигомерного блока и алкильных заместителей, наличие центров сильных межмолекулярных взаимодействий в M_1 и M_2) факторов на кинетику ТРСП и формирование структуры и свойств образующихся сетчатых сополимеров.

В.П.Рощупкин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радикальной полимеризации ИПХФ РАН. Телефон: (096)517–1089, e-mail: vrosh@icp.ac.ru
С.В.Курмаз. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (096)517–1089, e-mail: skurmaz@icp.ac.ru
Область научных интересов авторов: кинетика и механизм образования и строение сетчатых полимеров, трехмерная радикальная сополимеризация, катализ передачи цепи в трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации.

Дата поступления 16 апреля 2003 г.

Для всестороннего анализа процессов ТРСП систем $M_1 + M_2$ необходимо привлечение данных о гомополимеризации соответствующих полифункциональных соединений M_1 . Целесообразность совместного анализа процессов сополимеризации и гомополимеризации соединений M_1 определяется одинаковой топологией этих реакций и образованием боковых («подвешенных») двойных связей, эффективная реакционная способность † которых отличается от реакционной способности двойных связей в исходных олигомерах M_1 . Подробно состояние исследований в области трехмерной радикальной гомополимеризации рассмотрено в обзоре⁷.

II. Микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной сополимеризации и строение сополимеров

1. Топологические особенности реакции трехмерной радикальной сополимеризации

Известно,⁸ что реакция радикальной сополимеризации мономеров M_1 и M_2 приводит к образованию линейных макромолекул, в которых состав и способ чередования мономерных звеньев в цепи, за исключением особых случаев нарушения однородного распределения реагентов,^{9–11} определяются составом исходной мономерной смеси и константами сополимеризации мономеров (соответственно r_1 и r_2). Ситуация в корне меняется при переходе к ТРСП, если один из реагентов содержит две (или более) реакционноспособные связи $C=C$. В этом случае реакция сополимеризации двойных связей сшивающего агента M_1 и мономера M_2 разветвляется на несколько топологических каналов.⁶

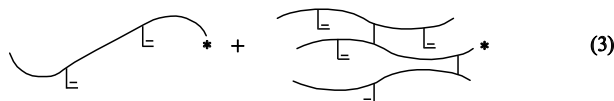
1. Рост линейных цепей, несущих боковые двойные связи и концевые радикалы



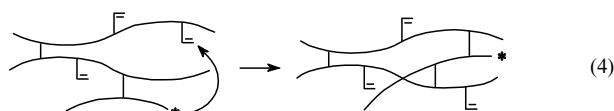
2. Первичная внутримолекулярная циклизация



3. Межмолекулярная сшивка цепей



4. Вторичная циклизация в разветвленных макромолекулах, микрогелевых частицах и макрогеле.



Реакции первичной внутримолекулярной циклизации (2a,b) являются неэффективными для формирования сетча-

† Эффективная реакционная способность (в отличие от истинной) в мономер-полимерных системах определяется не столько электронным строением реагирующих связей, сколько внешними факторами: диффузионными свойствами реакционной среды, конформационной подвижностью сетки, «эффектом клетки».

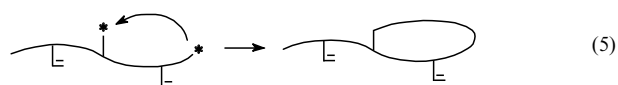
той структуры. Они приводят к отклонению экспериментальной точки гелеобразования от теоретической точки, рассчитанной по теории Флори–Штокмайера, в область более высоких конверсий.⁶ При этом формирование микрогетерогенной структуры сополимера происходит на топологическом уровне. Поэтому большое число работ посвящено исследованию факторов, определяющих вероятность протекания этой реакции.

Вклад реакций (2a,b) наиболее значителен на ранних стадиях ТРСП, когда вероятность протекания бимолекулярной реакции (3) невелика из-за низкой концентрации полимерных цепей и растущих макрорадикалов. На этой стадии эффективная реакционная способность боковых связей $C=C$, находящихся в окрестности концевого радикала, может оказаться выше реакционной способности связей $C=C$ олигомера M_1 . Эффективная реакционная способность боковых двойных связей зависит также от длины и жесткости олигомерного блока (спейсера), соединяющего их с главной цепью, гибкости главной цепи и числа образовавшихся циклов.¹ Роль этих факторов зависит от содержания и структуры звеньев сомономера M_2 , которые существенно влияют на гибкость и конформацию цепей растущих макрорадикалов.^{12,13}

Возможность циклизации в процессе сополимеризации диметакрилата этиленгликоля (1) со стиролом (2) установлена в работе¹⁴. Однако полностью растворимый полимер, не содержащий двойных связей и имеющий циклы в основной цепи, удалось получить лишь при низком содержании сшивающего агента. Авторы работы¹⁵ путем полимеризации диметакрилата 1 и диметакрилата триэтиленгликоля (3) в сильно разбавленных растворах получили полимеры циклолинейного строения со средневесовой молекулярной массой $\sim 20\,000$. Анализ продуктов гидролиза полимера диметакрилата 3 показал, что подавляющая часть боковых двойных связей расходуется в реакции внутримолекулярной циклизации и вероятность образования лестничного полимера крайне мала.

Данные о зависимости вероятности внутримолекулярной циклизации от длины цепи в полимере диметакрилата 3 приведены в работе¹⁶. Степень полимеризации контролировали с помощью агента каталитической передачи цепи, а содержание двойных связей определяли методом ИК-спектроскопии. Оказалось, что только продукты со степенью полимеризации меньше 9 содержали на каждом мономерном звене боковые метакрилатные группы. При увеличении степени полимеризации до 15 остаточная ненасыщенность продуктов уменьшалась до значения, характерного для блочного полимера. Эти данные свидетельствуют о том, что при полимеризации диметакрилата 3 реакция циклизации в растущих полимерных цепях осуществляется по каналу (2b).

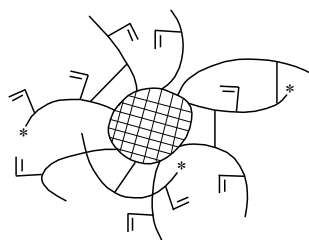
В большинстве работ, посвященных исследованию циклизации в процессах ТРСП, принимается во внимание только реакция между концевым радикалом и боковой двойной связью. Однако в исследовании¹⁷ методом математического моделирования реакции радикальной полимеризации олигомерных диметакрилатов на кубической решетке показано, что существенный вклад в циклизацию может давать также и реакция рекомбинации концевого и бокового радикалов.



Отмечено, что при высоком содержании инициатора протекание реакции внутримолекулярного квадратичного обрыва радикалов (5) может быть главной причиной образования циклов.

Вероятность бимолекулярной реакции межмолекулярного сшивания (3) ничтожно мала на начальных стадиях (со)полимеризации, но начинает быстро возрастать, по мере того как в реакционной среде накапливаются первичные полимерные цепи. В результате взаимодействия растущих макрорадикалов с боковыми двойными связями полимерных цепей образуются разветвленные макромолекулы. Моделирование методом Монте-Карло¹⁸ топологической структуры разветвленных полимеров на стадии, предшествующей образованию геля, показало, что параметры разветвленности сильно зависят от скорости инициирования радикальной полимеризации полифункциональных мономеров. Низкие скорости инициирования способствуют образованию длинноцепных слабоветвленных полимеров, а высокие — образованию короткоцепных полимеров с большой степенью ветвления. Результаты моделирования качественно согласуются с параметрами разветвленности макромолекул, выделенных на предгелевой стадии полимеризации диаллильных олигомеров.^{19, 20}

В разветвленных макромолекулах с большим числом боковых двойных связей создаются благоприятные условия для реакции (4) между радикалами и боковыми связями $C=C$ различных цепей, образующих разветвления. Этот процесс, называемый вторичной циклизацией,²¹ или внутримолекулярным сшиванием,⁶ приводит к формированию микрогелевых частиц, состоящих из плотнотелесного ядра и редкосшитой оболочки.



О расходе двойных связей в реакциях сшивания, первичной и вторичной циклизации в процессе полимеризации мультифункциональных соединений можно судить по результатам расчетов, выполненных на основе кинетической модели образования сетки.²¹ Расчеты показали (рис. 1), что в начале процесса вследствие повышенной реакционной способности подвешенных связей $C=C$, локализованных в окрестности растущих радикалов, доминирует реакция первичной циклизации. Это приводит к образованию микрогелевых частиц. По мере увеличения конверсии и концентрации полимера возрастает вклад реакций межмолекулярного

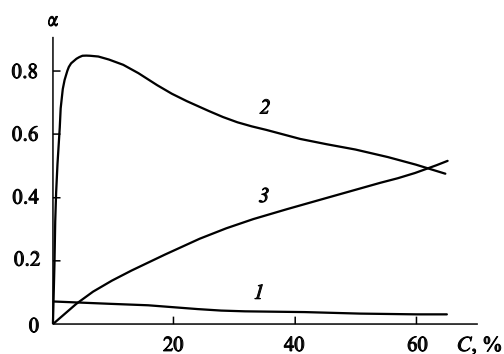


Рис. 1. Зависимость конверсии боковых двойных связей (α) по реакциям сшивания (1), первичной циклизации (2) и вторичной циклизации (3) от общей конверсии двойных связей (C).²¹

сшивания и вторичной циклизации и образуется макрогель. Вследствие увеличения доли вторичной циклизации с одновременным снижением первичной повышается однородность сетки.

2. Структурная и кинетическая неоднородность реакционной среды в процессах трехмерной радикальной сополимеризации

Реальный механизм трехмерной (со)полимеризации намного сложнее модельных представлений,²¹ учитывающих только топологические особенности процессов сеткообразования.^{6, 21} Решающую роль в формировании структуры и свойств густосетчатых полимеров играет микрогетерогенный механизм трехмерной радикальной сополимеризации и такие структурно-физические превращения, как микросинергизм и стеклование реакционной среды.^{22–24}

С момента образования частиц микрогеля реакционная среда становится структурно и кинетически микрогетерогенной. Это обусловлено тем, что из-за низкой подвижности частиц резко снижается константа обрыва локализованных в них радикалов и реакция переходит в режим автоускорения (гель-эффект).

Частицы микрогеля можно рассматривать как микро-реакторы с двумя зонами реакции — внутренней и внешней (приповерхностной), существенно различающимися по эффективной реакционной способности и скорости полимеризации двойных связей полифункционального олигомера.²³ Внешняя зона характеризуется повышенной скоростью присоединения двойных связей олигомера к радикалам, локализованным на поверхности частиц и неспособным к реакции рекомбинации с аналогичными радикалами других частиц. Внутри микрогеля происходит медленная полимеризация боковых двойных связей, скорость которой лимитируется низкой подвижностью этих связей и стерическими ограничениями, препятствующими их присоединению к радикалам, иммобилизованным внутри частиц микрогеля. О наличии подобных ограничений свидетельствуют факты необычного для линейной радикальной полимеризации присоединения мономерных звеньев по типу «хвост к хвосту»²⁵ и «голова к голове».²⁶ Стерические ограничения являются важным фактором, контролирующим стереорегулярность присоединения метакрилатных групп и топологию сетки при полимеризации диметакрилатов.^{27, 28} Они же определяют конформационное состояние узлов сетки, конформационную динамику и релаксационные свойства сеток.^{27, 29}

Вследствие быстрой реакции радикалов, локализованных на поверхности частиц микрогеля, с одной из двойных связей полифункционального олигомера M_1 появляются боковые двойные связи, которые затем участвуют в медленной реакции полимеризации внутри частиц. Поэтому по мере расходования свободного олигомера, увеличения размеров микрогелевых частиц и их срастания в макрогель эффективный объем «быстрого реактора» уменьшается, а объем «медленного» реактора увеличивается до размеров макрогеля. Это приводит к тому, что кинетика процессов трехмерной полимеризации и сополимеризации диметакрилатов из режима автоускорения переходит в режим автоторможения.^{23, 30}

Структурно-кинетические особенности микрогетерогенной трехмерной радикальной полимеризации придают ей неформальное сходство с процессами фазовых превращений, в частности с кристаллизацией полимеров.³¹ На основании этой аналогии в работе²³ было предложено анализировать кинетические кривые полимеризации конверсия – время ($C(t)$) в координатах уравнения Аврами

$$C = 1 - \exp\left(-\sum_i k_i t^{n_i}\right), \quad (6)$$

где k_i — удельная скорость процесса полимеризации в i -й структурной зоне (в растворе, на поверхности или внутри микрогелевой частицы), пропорциональная отношению констант скоростей роста и обрыва цепей k_b в этой зоне; n_i — параметр, характеризующий влияние структуры реакционной среды на скорость полимеризации в i -й зоне.

В рамках такой модели значение параметра $n = 1$ соответствует полимеризации в гомогенных условиях.^{32, 33} Значение $n = 3$ отвечает полной аналогии полимеризации и процесса фазового превращения, когда все растущие радикалы локализованы на поверхности полимерных частиц, диспергированных в растворе олигомера. При этом $k_b = 0$, и реакция идет в режиме автоускорения. Увеличение размера частиц приводит к их сращиванию и началу автоторможения полимеризации вследствие уменьшения вклада быстрой реакции роста цепей у поверхности частиц. Этот структурно-кинетический переход от реакции полимеризации на поверхности полимерных частиц к реакции в объеме полимерного тела проявляется в уменьшении параметра n вследствие диффузионных ограничений реакции роста полимерных цепей.

Исследования трехмерной полимеризации диметакрилатов показали, что до начала автоторможения кинетические зависимости в координатах уравнения Аврами состоят из одного или двух прямолинейных участков, наклон которых дает значения параметра n в интервале $1 \leq n \leq 3$ (см.^{23, 34}). Период автоторможения реакции характеризуется постепенным уменьшением значения n до нуля, что соответствует остановке процесса. Изменение значений параметра n обусловлено структурной эволюцией реакционной среды от гомогенного раствора полимера в олигомере к дисперсии микрогелевых частиц и образованию макрогеля, которая сопровождается изменением вклада реакций, протекающих в различных морфологических зонах, в общую скорость процесса. Справедливость такой трактовки подтверждена исследованиями структуры реакционной среды *in situ*, методами светорассеяния, ЯМР и диэлектрострии.^{22, 35, 36} Параметр n обладает высокой чувствительностью к изменению структурно-фазового состояния реакционной среды под влиянием растворителей, осадителей, температуры, ограничителей роста полимерных цепей.^{23, 34} С помощью метода электронной микроскопии установлены прямые корреляции между численными значениями параметра n и морфологическими характеристиками образующихся полимеров.³⁷ Обоснованность использования уравнения Аврами для анализа структурно-кинетических взаимосвязей подтверждена тем, что аналогичное уравнение получено аналитическим способом на основе кинетической схемы трехмерной радикальной полимеризации.²¹

Наряду с топологическими и кинетическими причинами микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации существует и термодинамическая, связанная с нарушением по ходу полимеризации условия Флори–Ренера³⁸ — совместимости макрогеля с низкомолекулярными компонентами реакционной среды. Когда степень сшивки внутри микрогелевой частицы достигает критического значения, начинается выдавливание (синерезис) этих компонентов в периферические менее сшитые области макрогеля. Из-за диффузионных ограничений в условиях формирования макрогеля данный процесс не завершается разделением системы на две макроскопические фазы, а останавливается на стадии микрорасслаивания.³⁹ Следствием такого процесса, названного микросинерезисом, является увеличение структурной и кинетической микро-неоднородности реакционной среды за счет развития локального стеклования в центральной части микрогелевых частиц и нарушение однородного распределения реагентов в объеме реакционной среды.

Перераспределение примесных молекул-зондов между областями с различной плотностью сетки при полимеризации диметакрилата **3** было установлено по появлению дополнительных полос в электронных спектрах поглощения молекул антрацена, локализованных в областях полимерной матрицы с различной плотностью сетки.^{27, 28} Значения плотности в этих областях, оцененные по частотам полос поглощения примесных молекул антрацена, составили 1, 1.155, 1.262 отн.ед. Данные о неоднородности молекулярной упаковки полимера диметакрилата **3**, приведенные в работе²⁸, подтверждены результатами исследования⁴⁰, в котором с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии обнаружено бимодальное распределение неоднородностей по размерам (диаметр неоднородностей 10 и 50–100 нм). Авторы отметили связь этих неоднородностей с появлением частиц микрогеля, предшествующих формированию макрогеля.

Участие молекул инициатора в процессе микросинерезиса, обнаруженное в работе⁴¹, может приводить к кинетической микро-неоднородности реакции иницирования за счет увеличения локальной концентрации инициатора в областях с более редкой сеткой. Кинетическая неоднородность может усиливаться вследствие того, что скорость распада инициаторов радикальной полимеризации увеличивается с уменьшением коэффициента молекулярной упаковки полимерной матрицы.^{42–44} При этом более высокая скорость иницирования полимеризации мономера и боковых двойных связей в областях с редкой сеткой может приводить к выравниванию плотности сетки по объему полимерного тела. Существенное улучшение свойств сетчатых полимеров после отжига при относительно небольшом приросте конверсии двойных связей также свидетельствует о том, что на глубоких стадиях реакция полимеризации локализована в основном в микрообластях с редкой сеткой.³⁰

В случае трехмерной сополимеризации вследствие микросинерезиса локальная относительная концентрация сомономеров M_1 и M_2 в окрестности растущих радикалов может отличаться от их среднеобъемной концентрации.¹² Проявлению этого эффекта способствует более высокая эффективная реакционная способность двойных связей в сшивающем агенте M_1 , чем в мономере M_2 . В работах^{12, 45} показано, что при сополимеризации диметакрилата **3** и диметакрилата бутандиола (**4**) с 2-метил-5-винилтетразолом (**5**) микросинерезис приводит к элиминированию менее реакционноспособного соединения **5** из зоны реакции в микрогелевых частицах и возникновению селективного гелевого эффекта за счет расхода двойных связей диметакрилатов **3** и **4** боковых метакрилатных групп. Естественным следствием микросинерезиса и вызываемого им нарушения однородного распределения сомономеров является специфическая неоднородность составов образующихся сетчатых сополимеров.

Явление микрофазного разделения компонентов реакционной среды в процессах трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации нашло практическое применение в производстве жидкокристаллических дисплеев и в синтезе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС). Одним из способов получения таких дисплеев является полимеризация диакрилатов в растворе, содержащем жидкокристаллические компоненты.⁴⁶ При этом образование сетки индуцирует фазовое разделение с выделением микрокапель жидкокристаллической фазы. Подбирая условия полимеризации, контролируют степень микрофазного разделения и уровень дисперсности жидкокристаллических включений в матрице сетчатого полимера. Процессы контролируемого микрофазного разделения лежат в основе формирования структуры и свойств взаимопроникающих полимерных сеток, одна из которых обычно образуется по механизму трехмерной радикальной полимеризации или сополи-

меризации, а вторая — по механизму поликонденсации или реакции уретанообразования. Варьируя относительные скорости образования этих сеток, можно контролировать степень микрофазного разделения компонентов реакционной системы, фазовую морфологию ВПС и их свойства.^{47, 48}

3. Строение сетчатых (со)полимеров

В рамках данного обзора, основным предметом которого являются структурно-кинетические взаимосвязи в процессах ТРСП и их значение в формировании структуры и свойств сетчатых сополимеров, целесообразно затронуть вопрос о роли констант сополимеризации. При проведении реакции линейной сополимеризации в гомофазных условиях скорость расходования мономеров, мгновенный состав образующегося сополимера и характер распределения мономерных звеньев в полимерной цепи определяются константами сополимеризации мономеров r_1 и r_2 .⁴⁹ Поэтому определению и уточнению значений этих констант для различных пар сомономеров уделяется большое внимание. Они приведены в справочниках и используются при планировании эксперимента и при моделировании процессов сополимеризации.

Процессы трехмерной сополимеризации, в отличие от линейной, в принципе не могут быть полностью описаны с помощью констант сополимеризации двойных связей сшивающего агента M_1 и мономера M_2 . Это обусловлено микрогетерогенным механизмом трехмерной сополимеризации, образованием боковых двойных связей, микросинергизмом компонентов и стеклованием реакционной среды. Совокупностью данных факторов в значительной мере определяется эффективная реакционная способность двойных связей в исходных олигомерах M_1 и сомономеров M_2 и боковых двойных связей в образующемся (со)полимере. При этом степень влияния различных факторов на кинетику сополимеризации отдельных реагентов неодинакова и зависит от состава исходной олигомер-мономерной смеси и глубины реакции.^{12, 13, 50}

В связи с этим определение констант сополимеризации M_1 и M_2 проводят при малых конверсиях ($< 1\%$) и небольшом содержании сшивающего агента ($< 1-3\%$) с целью минимизировать влияние специфических особенностей ТРСП на r_1 и r_2 . Однако и при таком подходе различия в значениях констант, приводимых разными авторами, весьма значительны. Так, для сополимеризации диметакрилата **1** с метилметакрилатом (ММА, **6**) по данным работы⁵¹ $r_1 = 1.34$, $r_2 = 0.67$, а по данным работы⁵² $r_1 = r_2 = 1$. Подобные расхождения обусловлены сложностью выделения сополимера из реакционной смеси и различиями методов определения его состава и содержания боковых двойных связей.

О неопределенности самого понятия «константа сополимеризации» в условиях образования сетчатого сополимера свидетельствуют масштабы различий значений r_1 и r_2 , определенных на разных стадиях сополимеризации N,N' -метилбис(акриламида) (**7**) и акриламида (**8**) в растворе D_2O *in situ* методом ЯМР 1H высокого разрешения.⁵³ При примерно нулевой конверсии $r_1 = 3.36$, $r_2 = 0.57$, тогда как на стадии образования геля (при $C = 0.35$) $r_1 = 1.77$, $r_2 = 0.64$. Авторы статьи⁵³ считают, что образование микроблоков звеньев **7** с боковыми двойными связями и формирование неоднородного распределения сшивок обусловлены высокой реакционной способностью двойных связей в **7** при $C \approx 0$. Уменьшение r_1 на стадии гелеобразования связывают с явлением микросинергизма и уменьшением эффективной реакционной способности двойных связей.

В работе¹² в качестве параметра, учитывающего влияние всех структурно-физических факторов и характеризующего относительную реакционную способность двойных связей сшивающего агента и мономера, предложено использовать

отношение скоростей их сополимеризации w_1/w_2 . Измерение временных зависимостей $w_1(t)$ и $w_2(t)$ в течение всего процесса *in situ* позволяет количественно оценить изменение относительной реакционной способности двойных связей в ходе структурной эволюции реакционной среды.

Сравнение экспериментальных зависимостей w_1/w_2 для различных олигомер-мономерных систем $M_1 + M_2$ с рассчитанными по модели Майо–Льюиса (с использованием значений r_1 и r_2 , полученных при исследовании линейной сополимеризации соответствующих аналогов) показало их хорошее соответствие только в самом начале процесса.^{12, 13, 45} С увеличением конверсии появляются значительные расхождения между экспериментальными и расчетными зависимостями. В случае сополимеризации диметакрилатов **3** и **4** с дейтерированным метилметакрилатом (D-MMA) (при линейной сополимеризации обычного и дейтерированного метилметакрилата $r_1 = r_2 = 1$) эти расхождения достигают 50% при высоком содержании сшивающего агента. Очевидно, что при трехмерной сополимеризации истинная реакционная способность реагентов, характеризующая константами сополимеризации r_1 и r_2 , может выступать в роли основного структурообразующего фактора лишь на начальных стадиях процесса, определяя характер распределения мономерных звеньев в линейных и разветвленных макромолекулах с подвешенными двойными связями. В свою очередь, с увеличением конверсии, появлением частиц микрогеля и формированием полимерного тела эффективная реакционная способность M_1 , M_2 и подвешенных двойных связей начинает зависеть от структурно-физического состояния реакционной среды.

Совокупность топологических, кинетических и термодинамических факторов определяет микрогетерогенный механизм трехмерной сополимеризации и структурную неоднородность образующегося сетчатого сополимера. Установлено, что неоднородность умеренно и сильно сшитых сеток возрастает с ростом плотности химических сшивок.^{54, 55} Однако обнаружен⁵⁶ специфический тип неоднородности в слабосшитом сополимере метакрилата **6**, содержащем в качестве сшивающего агента от 0.1 до 0.5% диметакрилата **1**. Методом сканирующей флуоресцентной микроскопии ближнего поля показано, что локальная плотность сегментов в исследованных сополимерах намного превосходит их среднюю плотность по ансамблю цепей. Сегменты в окрестности сшивок образуют кластеры размером ~ 10 нм, которые объединяются в неоднородные структуры размером в несколько сотен нанометров. По-видимому, в редкосшитых сетках сшивки могут выступать в роли центров, способствующих формированию надмолекулярной организации линейных участков цепей типа пачек.

К настоящему времени с помощью различных методов получены убедительные доказательства микрон неоднородности сетчатых сополимеров. Каждый из методов характеризует масштабы неоднородности, соответствующие его разрешающей способности. Так, различные варианты микроскопии характеризуют микрон неоднородность сеток на надмолекулярном уровне, а методы ЯМР и ИК-спектроскопии — на молекулярном.

Метод ЯМР 1H высокого разрешения дает прямую информацию о распределении сшивок при исследовании модельных сетчатых сополимеров, в синтезе которых использован дейтерированный мономер M_2 .¹³ Метод основан на зависимости ширины линии ЯМР от энергии магнитного дипольного взаимодействия между ближайшими Н-содержащими звеньями сшивающего агента M_1 . Поскольку звенья дейтерированного M_2 служат немагнитным разбавителем, взаимодействие Н-содержащих звеньев M_1 и ширина линии ЯМР определяются характером распределения сшивок в сетке. Информативность метода повышается при сравни-

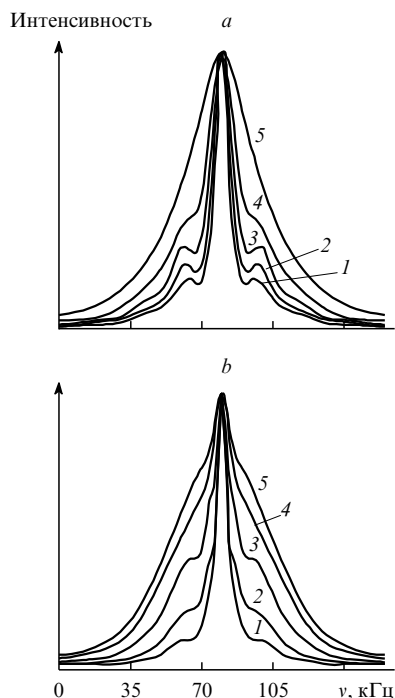


Рис. 2. Зависимость ширины линии спектра ЯМР в сополимерах D-MMA с MMA (a) и с диметакрилатом триэтиленгликоля (b) от содержания MMA и диметакрилата.¹³ Содержание MMA (a) и диметакрилата (b), мол. %: 1 — 1, 2 — 5, 3 — 20, 4 — 50, 5 — 100.

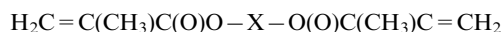
тельном исследовании сетчатых и линейных сополимеров аналогов (рис. 2).

В линейных сополимерах, полученных сополимеризацией метилметакрилата с дейтерированным мономером (D-MMA), линия ЯМР остается узкой при содержании до 20% звеньев H-MMA, что свидетельствует об их статистическом распределении в цепи среди звеньев D-MMA (в соответствии со значениями констант сополимеризации $r_1 = r_2 = 1$). Дальнейшее увеличение содержания звеньев MMA сопровождается постепенным уширением линии ЯМР, обусловленным увеличением доли звеньев MMA в составе диад, триад и более длинных последовательностей и усилением магнитного дипольного взаимодействия между ними. В случае сетчатых сополимеров диметакрилата триэтиленгликоля с D-MMA рост ширины линии ЯМР начинается уже при содержании диметакрилата < 5 мол. %. Это свидетельствует о пространственно неоднородном распределении сшивок в объеме сетчатого сополимера. Причиной неоднородности может быть как реакция внутримолекулярной циклизации, так и микросинерезис, приводящий к выдавливанию D-MMA из микрогелевых частиц и к увеличению в них локальной концентрации сшивок.

Вследствие структурной неоднородности сетчатых полимеров и сополимеров в них сосуществуют микрообласти, различающиеся величиной локального свободного объема и подвижностью элементов сетки. В работах^{57, 58} на примере полимера диметакрилата 3 показано, что следствием такой динамической неоднородности сетчатых полимеров является большая ширина спектров времен диэлектрической и механической α -релаксации. Увеличение густоты сетки приводит к росту ее микрогетерогенности и уширению пика тангенса угла механических потерь.^{58, 59} В сополимере 2 с дивинилбензолом (9), полученном при 95°C, ширина пика механических потерь существенно возрастает с увеличением содержания соединения 9 от 5 до 12 мас. %. При этом темпе-

ратура стеклования сополимера (T_g) возрастает от 115 до 130°C. Согласно данным работы⁵⁸, степень отклонения T_g от температуры полимеризации определяется главным образом микрогетерогенностью сетчатых полимеров. В подтверждение этого авторы сообщают, что при полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля (10) при комнатной температуре ими получен микрогетерогенный сетчатый полимер с $T_g = 135^\circ\text{C}$.

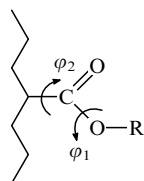
Прямую информацию о молекулярной структуре сетчатых полимеров и сополимеров дает ИК-спектроскопия. Исследование ИК-спектров густо сетчатых полимеров на основе диметакрилатов



показало, что они не могут быть представлены в виде аддитивной суммы спектров линейного полиметилметакрилата (ПММА, 11) и олигомерного блока X.^{27, 28} Особенности ИК-спектров полидиметакрилатов удалось интерпретировать на основе представлений о ячеистой структуре этих полимеров, которая определяет конформацию атомных групп и стереорегулярность присоединения метакрилатных звеньев.^{27, 28} При линейной радикальной полимеризации мономера 6 в обычных условиях доминирует синдиотактическое присоединение метакрилатных звеньев, которое термодинамически более предпочтительно, чем изотактическое.⁶⁰ Однако при трехмерной полимеризации диметакрилатов наблюдается тенденция к выравниванию вероятностей синдио- и изотактического присоединения метакрилатных групп.^{27, 28} Это указывает на доминирование термодинамических особенностей формирования сетчатой структуры над факторами, определяющими стереоспецифичность роста цепей линейного полимера 11. В случае трехмерной полимеризации стереорегулярность взаимодействия R^* и $\text{C}=\text{C}$ контролируется стерическими препятствиями и усадочными напряжениями в окрестности растущего макрорадикала.¹⁶ По достижении критического уровня напряжений синдиотактическое присоединение метакрилатных групп становится термодинамически невыгодным и меняется на изотактическое. Обусловленное этим изменение условий упаковки атомных групп ведет к уменьшению локальных напряжений и к возвращению реакции роста цепи на путь термодинамически более выгодного синдиотактического присоединения. Наличие обратной связи между напряжениями в сетчатом полимере и термодинамикой химической реакции может вызывать периодическое переключение реакции роста цепи с одного типа присоединения метакрилатных групп на другой. Формирующаяся при этом микрооблочная структура полиметакрилатных цепей, по-видимому, является самым мелко-масштабным (в структурной иерархии сетчатых полимеров) проявлением микрогетерогенного характера этих процессов.

Влияние стерических ограничений и внутренних напряжений на стереорегулярность присоединения акрилатных групп в ходе формирования сетчатого металлополимера при радикальной полимеризации диакрилата цинка отмечено в работе⁶¹.

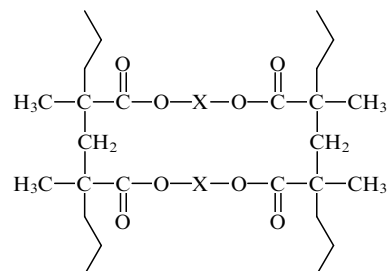
Среди характеристик молекулярной структуры сетчатых (со)полимеров на основе олигодиметакрилатов особое место занимает конформационное состояние метакрилатных групп. Эти группы входят в состав узлов сетки, и их конформационная динамика во многом определяет релаксационные и физико-механические свойства полидиметакрилатов.²⁹ Конформационное состояние метакрилатных групп в сетчатых и линейных полимерах существенно различается.^{27, 28, 62} Об этом свидетельствуют различия в их ИК-спектрах в области 1100–1300 cm^{-1} (где расположены полосы поглощения группы $\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{R}$), частоты которых зависят от углов внутреннего вращения φ_1 и φ_2 .



В спектре полимера **11** (рис. 3) полосы 1197 и 1172 см^{-1} относятся к колебаниям *цис*- и *гош*-изомеров, отличающихся значениями угла ϕ_1 , а полосы 1246 и 1275 см^{-1} — к колебаниям сложноэфирной группы в конформациях, отличающихся углом поворота ϕ_2 относительно главной цепи.^{62, 63, 64} Аналогичные полосы поглощения присутствуют и в ИК-спектре полимера додецилметакрилата (**12**). Однако, в отличие от полимера **11**, в нем полоса *гош*-изомера намного интенсивней полосы *транс*-изомера. Это свидетельствует о том, что в линейных полимерах стабильность изомеров сложноэфирной группы определяется межмолекулярным взаимодействием алкильных заместителей.

В отличие от линейных полимеров **11** и **12** в спектре сетчатого полимера диметакрилата **4** (рис. 3,с) в области 1200–1140 см^{-1} вместо полос отдельных изомеров присутствует одна широкая полоса поглощения. Это говорит о широком распределении конформаций сложноэфирных групп в узлах сетки по всем возможным значениям угла ϕ_1 . Наблюдается также изменение относительной интенсивности пары полос, относящихся к сложноэфирным группам, отличающимся углом поворота ϕ_2 относительно главной цепи. Подобная картина характерна для многих густосетчатых полимеров, хотя ее детали зависят от длины и гибкости олигомерного блока X.²⁹ Это позволяет сделать вывод, что конформационное состояние сложноэфирных групп в сетчатых полимерах определяется не локальным минимумом

энергии межмолекулярного взаимодействия, как в линейных полимерах, а условиями упаковки нескольких смежных узлов и пространственной архитектурой ячеек сетки.



Очевидно, что такая упаковка реализуется путем кооперативной конформационной динамики и лимитируется локальным свободным объемом. При этом глобальный минимум энергии ячеек сетки достигается за счет вариации конформационной энергии всех входящих в них сложноэфирных групп и олигомерных блоков X.

Различия в стереорегулярности присоединения метакрилатных звеньев и в конформационной энергии сложноэфирных групп в линейном ПММА и в сетчатых полимерах могут обусловить некоторое отличие удельной теплоты полимеризации ММА от теплоты полимеризации метакрилатных групп диметакрилатов.^{16, 45, 62}

Химические сшивки и ячеистая структура сетки могут препятствовать сближению атомных групп и реализации межмолекулярных взаимодействий в жесткой стеклообразной матрице. Это явление, известное как разрыхляющий эффект химических сшивок,⁶⁵ проявляется в уменьшении коэффициента молекулярной упаковки (КМУ) сополимеров **1** с ММА при увеличении содержания сшивающего агента.⁶⁶

Содержание 1 , мас. %	3	10	20
КМУ	0.689	0.671	0.648

Разрыхляющий эффект химических сшивок приводит к тому, что в стеклообразном состоянии наибольшая сжимаемость характерна для сополимера с максимальным содержанием **1**. В то же время в высокоэластическом состоянии большую сжимаемость имеет сополимер с меньшим содержанием **1**.⁶⁶

В густосетчатых полимерах диметакрилатов разрыхляющий эффект сшивок проявляется также в увеличении амплитуд крутильных колебаний атомных групп⁶⁵ и в зависимости механизма сорбции воды от плотности химической сетки.⁶⁷ В работе³⁰ показано, что разрыхляющий эффект вносит вклад в формирование физико-механических и сорбционных свойств полимера диметакрилата **1** и сополимеров **1** со стиролом.

На формирование структуры и свойств сетчатых (со)полимеров, полученных путем радикальной полимеризации виниловых соединений, сильно влияет химическая усадка реакционной среды.^{4, 68–71} Причиной усадки является то, что расстояния между молекулами мономера определяются суммой ван-дер-ваальсовых радиусов внешних атомов ($\sim 3.4 \text{ \AA}$), а расстояние между мономерными звеньями в полимерной цепи — длиной связи C–C ($\sim 1.5 \text{ \AA}$). Усадка зависит от объема молекулы мономера и при переходе от ММА к бутилметакрилату (**13**) уменьшается от 21.01 до 15.33 об.%.⁷⁰

При линейной полимеризации усадка и реакция полимеризации обычно протекают синхронно, а при трехмерной полимеризации усадка может существенно отставать от реакции, что приводит к появлению в полимерном теле

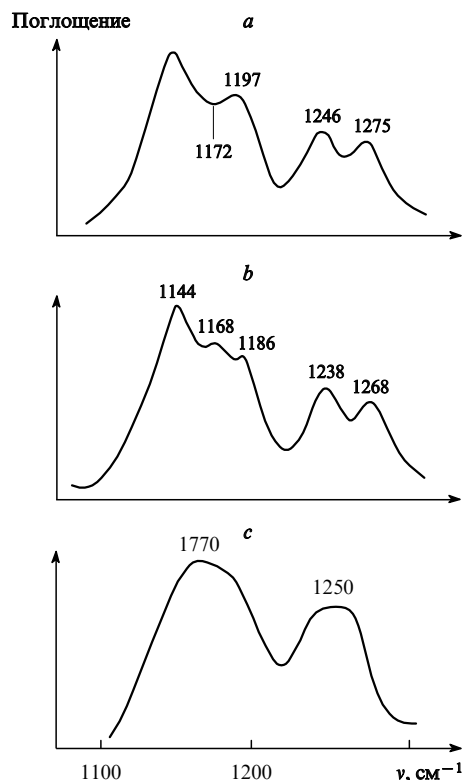


Рис. 3. ИК-Спектры полимеров ММА (а), додецилметакрилата (б), диметакрилата бутандиола (с).⁶²

избыточного свободного объема.^{4,69} Отставание усадки в этом случае вызвано тем, что присоединение двойной связи к радикалу происходит практически мгновенно, тогда как релаксация появившегося избыточного свободного объема лимитируется низкой скоростью кооперативной перестройки окружающей сетки. Экспериментально установлено: чем выше скорость фотополимеризации, тем больше отставание процесса усадки.⁶⁹ При этом за счет образования избыточного свободного объема и повышения молекулярной подвижности реагентов возрастает предельная конверсия двойных связей.

Если реакция трехмерной полимеризации сопровождается стеклованием образующегося сетчатого полимера, то процесс релаксации объема реакционной среды к равновесному состоянию практически замораживается, что приводит к появлению в системе внутренних напряжений.¹⁶ Внутренние напряжения существенно снижают качество изделий, получаемых путем ТРСП, и их исследованию уделяется значительное внимание.^{71,72} В работе⁷² показано, что при фотополимеризации многофункциональных (мет)акрилатов внутренние напряжения появляются после начала стеклования реакционной среды и монотонно возрастают с увеличением конверсии. Скорость роста напряжений повышается с увеличением функциональности мономера, уменьшением длины олигомерной цепи и снижением концентрации пластификатора. При полимеризации метакрилатов эти тенденции выражены намного сильнее, чем при полимеризации акрилатов. На основании сказанного выше сделан вывод, что уровень напряжений возрастает с увеличением модуля упругости образующегося полимера.⁷²

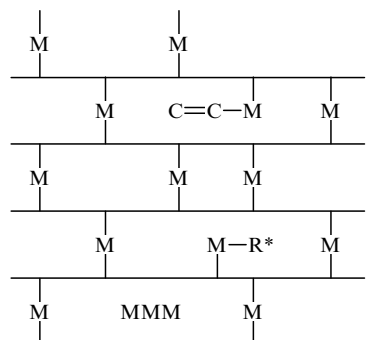
Общий уровень усадочных напряжений может быть оценен как энергия образования в сетчатом полимере с объемным модулем упругости K избыточного свободного объема ΔV (см.¹⁶)

$$U \approx K\Delta V.$$

Однако это выражение справедливо только для модели однородной сетки. В действительности из-за микрогетерогенного механизма трехмерной полимеризации распределение напряжений в образующемся полимерном теле неоднородно. Концентраторами усадочных напряжений могут быть области сетки на стыке микрогелевых частиц. Эти частицы можно рассматривать как микрореакторы, в которых химическая усадка направлена противоположно фронту распространения полимеризации.²⁷ Вследствие этого при суперпозиции фронтов полимеризации нескольких микрореакторов возможно появление растягивающих напряжений в проходных цепях, соединяющих участки полимерного тела, образовавшиеся в различных микрореакторах. Вполне вероятно, что эти напряжения активируют разрыв цепей и инициируют образование микротрещин при попытках получить сверхшитые полимеры диметакрилатов.⁶⁸

Неоднородное распределение напряжений в объеме полимерного тела определяет особенности термической деструкции сополимеров ММА с диметакрилатами этиленгликоля, бутандиола и гександиола с содержанием последних от 0.5 до 27 мол.%.⁷³ Деструкция сополимеров проходит в две стадии. На первой скорость деструкции уменьшается с увеличением степени сшивания и не зависит от длины сшивающего агента, что характерно для умеренно сшитых сеток. На второй стадии скорость деструкции изменяется аномально — возрастает с увеличением степени сшивания и уменьшением длины олигомерного блока. Двухстадийный характер реакции разложения связывают с тем, что в исследованных сополимерах наряду с областями редкой сетки присутствуют области с повышенной плотностью сетки, в которых внутренние напряжения активируют распад химических связей.⁷³

Высокий уровень внутренних напряжений может развиваться в сетчатых полимерах, полученных путем радикальной полимеризации полифункциональных металлосодержащих мономеров типа $C=C-M-C=C$, где M — атом или комплекс металла.^{61,74} Из-за небольшого расстояния между двойными связями в органических лигандах и их строгой пространственной фиксации мостиковым атомом M образующийся полимер имеет жесткую мелкоячеистую структуру



которая препятствует процессам химической усадки и релаксации объема. Вследствие этого рост полимерных цепей происходит в условиях сильных стерических ограничений и повышения внутренних напряжений.

Прямые доказательства наличия внутренних напряжений в сетчатом полимере на основе диакрилата цинка получены при анализе низкочастотных ИК-спектров в области колебаний центрального фрагмента $-O-M-O-$ (см.⁶¹). Вместо двух узких полос поглощения при 300 и 410 cm^{-1} , характерных для мономера, в спектре полимера присутствует одна широкая полоса при 340 cm^{-1} , что свидетельствует об искажении геометрии мостиковой группы под влиянием внутренних напряжений. В работе⁷⁴ обнаружено, что при радикальной полимеризации комплекса $PdCl_2Y_2$ (Y — 2-метил-5-винилтетразол) внутренние напряжения в полимере могут приводить к разрыву связей металл—лиганд и выделению неорганической микрофазы (MMM). Рентгеноструктурное исследование комплекса показало, что высокий уровень внутренних напряжений, которые развиваются при полимеризации, обусловлен сильным стерическим экранированием связей $C=C$.⁷⁵ Стимулированное внутренними напряжениями выделение неорганической микрофазы в сетчатом полимере можно рассматривать как особый случай «механо-химического» синерезиса.

Поскольку причиной внутренних напряжений при трехмерной (со)полимеризации является незавершенность процесса усадки, то для снижения общего уровня усадки используют олигомеры с большой длиной спейсера и пластификаторы.⁷² Уменьшить общий уровень усадки и внутренних напряжений удается путем двухстадийного синтеза сетчатых (со)полимеров, при котором на первой стадии на основе диметакрилатов получают олиго- n -метакрилаты с большим числом реакционноспособных двойных связей.^{28,76} Применение таких прекурсоров в лакокрасочных композициях, используемых в качестве полимерных покрытий, повышает качество таких покрытий за счет снижения усадочных напряжений.⁷⁷ Слабосшитые гели на основе диметакрилатов используют при получении светофокусирующих градиентных оптических материалов.² Для этого гель в форме цилиндра помещают в ванну с мономером, имеющим более низкий показатель преломления. В результате диффузии формируется параболический градиент концентрации мономера, который фиксируется путем фотополимеризации. Для изготовления прецизионных оптических изделий предложено использовать «безусадочные» виниловые соединения класса

спироортоэфиров.⁷⁸ Радикальная полимеризация этих соединений по двойной связи сопровождается раскрытием цикла и образованием карбонильной группы, которая имеет больший объем, чем исходная эфирная группа. В результате процесс идет без усадки либо сопровождается небольшим увеличением объема. Безусадочные композиции получают сополимеризацией спироортоэфиров с обычными виниловыми мономерами.⁷⁸

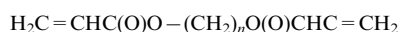
Процесс трехмерной радикальной (со)полимеризации широко используют для прямого формования изделий, поэтому большое внимание уделяется исследованию связи физико-механических свойств сетчатых сополимеров со структурой исходных олигомеров и условиями полимеризации. Авторами монографии²⁴ предпринята попытка оценить вклад строения исходных олигоэфирметакрилатов, межмолекулярных взаимодействий и КМУ в физико-механические характеристики сетчатых полимеров. Отсутствие корреляции между КМУ и уровнем физико-механических свойств полимеров позволило предположить, что главным фактором, определяющим свойства густосетчатых полимеров, является не абсолютное значение свободного объема, а функция его распределения. Об этом свидетельствует бимодальное распределение свободного объема в полимере диметакрилата триэтиленгликоля, обнаруженное методом ИК-спектроскопии сорбированной воды.⁶⁷ Установлено, что относительные доли микропустот, сорбирующих небольшие кластеры $(\text{H}_2\text{O})_n$, и крупных пор, включающих водный конденсат, определяются температурой полимеризации.

Исследования физико-механических свойств сетчатых полимеров на основе олигокарбонат(мет)акрилатов показали,⁷⁹ что значения модуля упругости, определенные по начальному участку диаграммы деформация–напряжение, уменьшаются с удлинением олигомерного блока и снижением энергетического барьера внутреннего вращения вокруг связей C—C. При этом значение модуля упругости при сжатии меньше, чем при растяжении за счет большего вклада высокоэластической составляющей деформации при сжатии. Различия химической природы и размеров олигомеров и, соответственно, молекулярной структуры сеток в большей мере проявляются на начальных участках таких диаграмм. В области нелинейной зависимости напряжения от деформации начинают доминировать различия в морфологии полимеров. Отмечена тесная связь между деформационно-прочностными и релаксационными свойствами исследованных полимеров.⁷⁹ Аналогичная связь существует между термомеханическими и релаксационными характеристиками сетчатых полимеров на основе олигомерных диметакрилатов.⁵⁷

Выяснению роли топологической и морфологической структуры в формировании физико-механических свойств сетчатых полимеров посвящена работа⁸⁰, в которой исследованы оптико-механические свойства модельных полимеров на основе гомологических рядов диаллильных и дивинильных соединений:



$$n = 2-8, \quad 14$$



$$n = 2-6, \quad 15$$



$$n = 2-6, \quad 16$$

В отличие от исследований^{24, 79}, в работе⁸⁰ вместо диаграмм деформация–напряжение измеряли изохронные кривые температурной зависимости модулей упругости

$E = f(T)$ совместно с кривыми оптической чувствительности по напряжению $D = f(T)$. Такое комплексное исследование показало неаддитивное изменение изотермических значений функций $E = f(n)_T$ и $D = f(n)_T$ от числа CH_2 -групп в гомологических рядах изученных полимеров. Строгой корреляции упругих и фотоупругих характеристик с длиной исходных олигомеров 14–15 не наблюдалось.

По данным работы⁸⁰ зависимость оптико-механических свойств плотносшитых полимеров от строения исходных олигомеров носит не прямой, а косвенный характер и реализуется через особенности топологической структуры сеток, которая формируется в процессе трехмерной полимеризации. При этом различия в свойствах полимеров на основе диаллильных (14) и дивинильных (15, 16) олигомеров обусловлены тем, что первые образуются путем сшивания разветвленных макромолекул, а вторые — путем сшивания первичных микрогелевых частиц коллоидного размера. Определив доли энергетической и энтропийной упругости деформированных сетчатых полимеров, авторы работы⁸⁰ предложили каркасную модель сетчатого полимера. Согласно этой модели одна часть межузловых цепей имеет фиксированную конформационную структуру, а другая способна к поворотным-изомерным переходам и ответственна за энтропийную упругость полимерных сеток. Для обоснования модели использованы данные о микротаكتичности цепей и конформационной структуре густосетчатых полимеров на основе олигомерных диметакрилатов.^{27, 28}

В исследованиях^{24, 79, 80} показано, что регулирование физико-механических свойств сетчатых полимеров путем варьирования структуры исходного олигомера малоэффективно из-за микрогетерогенного механизма процесса трехмерной полимеризации, определяющего топологическую и морфологическую структуру образующегося полимера. Это стимулирует поиск путей управления формированием топологической и морфологической структуры сетчатых полимеров на стадии их синтеза, например путем контроля реакций внутримолекулярной циклизации и межмолекулярного сшивания полимерных цепей.³⁰

III. Методы исследования процессов трехмерной радикальной сополимеризации *in situ*

Для проведения структурно-кинетических исследований ТРСП необходима раздельная регистрация кинетики расходования двойных связей сшивающего агента M_1 и мономера M_2 в течение всего процесса. Применять для этой цели используемые при линейной сополимеризации метод отбора проб и анализ состава сополимера и мономерной смеси по ходу реакции нельзя, так как уже на ранних стадиях ТРСП образуется нерастворимый сетчатый сополимер. Что касается калориметрического метода, широко используемого в кинетических исследованиях трехмерной гомополимеризации,⁷ то применительно к ТРСП его возможности ограничены, поскольку он регистрирует валовую теплоту реакции сополимеризации и сопутствующих структурно-физических превращений реакционной среды.

В работе⁸¹ калориметрический метод был применен для исследования сополимеризации диметакрилата 1 со стиролом. Авторы по аналогии с линейной сополимеризацией стирола с ММА предположили азеотропный характер процесса и для расчета конверсии использовали усредненные значения молярных теплот

$$Q = 0.5(Q_1 + Q_2),$$

где Q_1 и Q_2 — известные молярные теплоты гомополимеризации стирола и ММА. При этом не принималось во внимание, что при сополимеризации этих мономеров теплота образо-

вания связей в диадах M_1M_2 отличается от теплоты образования диад M_1M_1 и M_2M_2 .^{60, 82} Следовало бы также учесть тот факт, что в величину теплоты процесса трехмерной сополимеризации помимо химической реакции раскрытия связей $C=C$ могут вносить вклады различия в конформационных энергиях сетчатого полимера и линейного аналога, а также усадочные напряжения.⁸³ Вклад этих структурно-физических составляющих в теплоту образования сетчатых сополимеров, по-видимому, можно игнорировать только при сравнительных исследованиях кинетики сополимеризации однотипных систем на качественном уровне.

Таким образом, экспериментальная база для исследования процессов ТРСП не могла быть создана путем заимствования методов исследования линейной сополимеризации, с одной стороны, и трехмерной гомополимеризации — с другой. В связи с этим были разработаны специальные методы спектроскопического мониторинга, ориентированные на структурно-кинетические исследования процессов ТРСП *in situ*.

1. ИК-Спектроскопический мониторинг

Метод ИК-спектроскопического мониторинга ТРСП основан на регистрации кривых конверсии двойных связей олигомера ($C_1(t)$) и мономера ($C_2(t)$) по уменьшению оптической плотности полос поглощения соответствующих групп $C=CH_2$. Основным критерием для выбора аналитических полос служит их минимальная перекрываемость в спектре. Во многих олигомер-мономерных системах этому критерию удовлетворяют полосы деформационных колебаний атомов водорода в области $750-950\text{ см}^{-1}$. При сополимеризации диметакрилата этиленгликоля со стиролом (инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат (ЦПК)) интенсивность всех полос поглощения, относящихся к деформационным колебаниям $C=CH_2$ метакрилатных групп ($945, 812\text{ см}^{-1}$) и стирола ($907, 780\text{ см}^{-1}$), убывает, достигая постоянного значения, характеризующего остаточную ненасыщенность сополимера при данной температуре его образования (рис. 4).⁸³ Последующий подъем температуры приводит к «размораживанию» подвижности стирола, диметакрилата этиленгликоля и боковых метакрилатных групп и продолжению сополимеризации до момента, пока образующийся сополимер вновь перейдет в стеклообразное состояние (рис. 4, кривые 2 и 3). Аналогичные изменения в ИК-спектрах наблюдаются и при сополимеризации диметакрилата триэтиленгликоля со стиролом.

Кривые конверсии метакрилатных групп и стирола, полученные в работе⁸³, представлены на рис. 5. Уменьшение

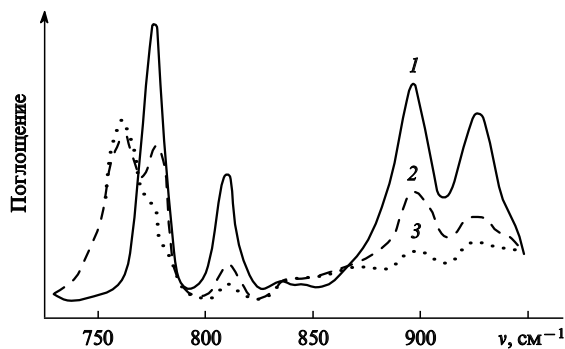


Рис. 4. ИК-Спектры исходной смеси диметакрилат этиленгликоля – стирол в отношении 0.33 : 0.67 мол. доли (1), той же смеси после 8 ч полимеризации при 30°C ([ЦПК] = 5 мас.%) (2) и после 8 ч отжига при 60°C (3).⁸³

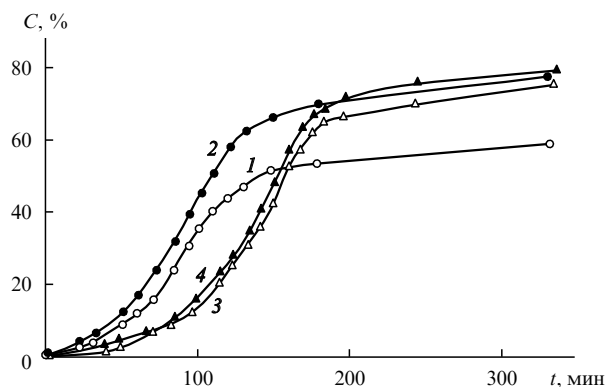


Рис. 5. Кинетика сополимеризации диметакрилата этиленгликоля (1) со стиролом (2) и диметакрилата триэтиленгликоля (3) со стиролом (4).⁸³

Отношение диметакрилат : стирол 2 : 1, $T = 30^\circ\text{C}$, [ЦПК] = 5 (1, 2) и 3 мас. % (3, 4).

содержания остаточных метакрилатных групп при переходе от диметакрилата этиленгликоля к диметакрилату триэтиленгликоля говорит о том, что короткий олигомерный блок существенно ограничивает подвижность и снижает эффективную реакционную способность боковых метакрилатных групп по сравнению с более длинным олигомерным блоком.

Большой интерес представляет ТРСП модельных систем на основе мономеров и полифункциональных олигомеров с одинаковыми реакционноспособными группами (ММА с диметакрилатами, стирол с дивинилбензолом). Однако в таких системах аналитические полосы мономера и олигомера полностью перекрываются. В этом случае раздельное исследование кинетики сополимеризации компонентов выполняется путем замены одного из сомономеров его дейтерированным аналогом. Так, при переходе от MMA к D-MMA частота колебания связи $C=C$ понижается от 1638 до 1592 см^{-1} , что позволяет раздельно регистрировать скорость сополимеризации двойных связей D-MMA и диметакрилата.¹³

Значительно расширяет возможности для исследования процессов (со)полимеризации в многокомпонентных системах мониторинг расхода реакционноспособных групп по полосам поглощения обертонов колебаний в ближней ИК-области спектра. Поскольку частоты обертонов ν_{0-2} связаны с частотой основного колебания ν_{0-1} соотношением

$$\nu_{0-2} \approx 2\nu_{0-1},$$

полосы поглощения обертонов имеют лучшее разрешение, чем близко расположенные полосы основных колебаний. В работе⁴⁸ мониторинг в ближней ИК-области спектра применен для изучения формирования взаимопроникающих полимерных сеток, одну из которых синтезировали путем радикальной сополимеризации диметакрилата диглицидилового эфира бисфенола (17) со стиролом, а другую — по реакции диглицидилового эфира бисфенола (18) с 4,4-диаминодифенилметаном (19). Изучить кинетику образования каждой из взаимопроникающих сеток в отдельности удалось, используя полосы обертонов колебаний эпоксигруппы, стирола и метакрилатных групп при $6073, 6135$ и 6166 см^{-1} соответственно.

Достижения в области производства оборудования для ИК-спектроскопии столь значительны, что можно удовлетворить практически любые запросы исследователей трехмерной (со)полимеризации. Современные фурье-спектрометры позволяют регистрировать скорость сверхбыстрых процессов трехмерной фотополимеризации акриловых и метакри-

ловых соединений продолжительностью в несколько секунд с временным разрешением 10^{-3} с (см.⁸⁴). Специальные кюветы, сконструированные с учетом принципа нарушенного полного внутреннего отражения, дают возможность послойно сканировать полимерные покрытия и судить о степени конверсии.⁸⁵ Применение линий оптико-волоконной связи позволяет осуществлять кинетический мониторинг процесса в реакторе полимеризации, расположенном на удалении до 100 м от спектрофотометра.⁸⁶

При анализе кинетических данных, полученных методом спектроскопического мониторинга, часто ограничиваются обсуждением зависимостей конверсия–время.^{5, 48, 85} Представление экспериментальных данных в координатах скорости сополимеризации–время позволяет увеличить объем информации, получаемой этим методом.^{11–13} Важной структурно-кинетической характеристикой процессов ТРСП является отношение скоростей сополимеризации двойных связей олигомера M_1 и мономера M_2 — v_1/v_2 , определяющее мгновенный состав сополимера. Ценную информацию о состоянии реакционной среды дает сопоставление экспериментальных зависимостей приведенных скоростей $(w_1/w_2)_{\text{exp}}$ от времени реакции с зависимостями, вычисленными на основании модели Майо–Льюиса по уравнению

$$\left(\frac{w_1}{w_2}\right)_{\text{cal}} = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}, \quad (7)$$

где $[M_1]$ и $[M_2]$ — текущие концентрации связей $C=C$, определенные из экспериментальных зависимостей $C(t)$.

Метод ИК-спектроскопического мониторинга позволяет исследовать нарушения однородного распределения реагентов в процессах ТРСП. Причинами таких нарушений являются микросинерезис компонентов из микрогелевых частиц (микрореакторов) и низкая молекулярная подвижность среды на стадии стеклования, вследствие чего диффузионные потоки реагентов к активным центрам не могут компенсировать расход более активного мономера. Критерием таких нарушений может служить отклонение экспериментальных значений отношения приведенных скоростей сополимеризации $(w_1/w_2)_{\text{exp}}$ от значений $(w_1/w_2)_{\text{cal}}$, рассчитанных по модели Майо–Льюиса.^{12, 45}

Особый случай нарушения концентрационной однородности реакционной среды имеет место при ТРСП диметакрилатов с 2-метил-5-винилтетразолом.^{12, 45} Предпосылкой для возникновения концентрационной неоднородности в этих системах служат значительные различия в реакционной способности метакрилатных групп олигомеров и винилтетразола (для линейной сополимеризации ММА с 2-метил-5-винилтетразолом $r_1 = 1.47$, $r_2 = 0.51$ соответственно) и низкое содержание сшивающего агента.

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости приведенных скоростей сополимеризации диметакрилата бутандиола (4) и мономера 5, а также экспериментальные и рассчитанные зависимости отношений (w_1/w_2) от времени. При сравнении кривых 1 и 2 видно, что сополимеризация метакрилатных групп практически с самого начала протекает с автоускорением, а мономер 5 вначале полимеризуется с постоянной скоростью. Причиной селективного гелевого эффекта при полимеризации метакрилатных групп может быть нарушение исходного однородного распределения реагентов в окрестности растущего макрорадикала вследствие того, что из-за невысокой константы сополимеризации винилтетразола образующаяся полимерная цепь обогащается метакрилатными звеньями, несущими боковые метакрилатные группы.

В результате этого локальная концентрация метакрилатных групп в окрестности растущего макрорадикала $[M_1]$ возрастает по сравнению с их средней концентрацией в

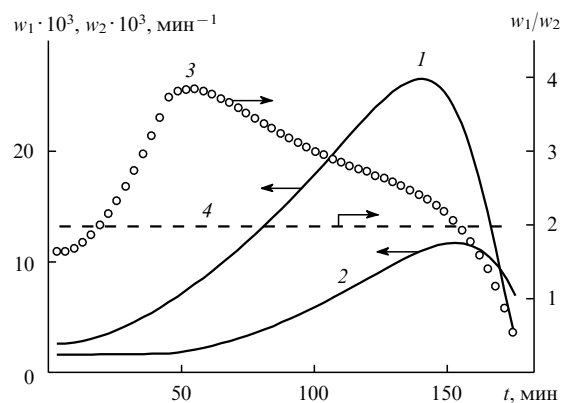


Рис. 6. Кинетика сополимеризации диметакрилата бутандиола (14.5 мас. %) с 2-метил-5-винилтетразолом.¹² 1, 2 — приведенные скорости сополимеризации w_1 и w_2 соответственно, 3 — экспериментальные значения w_1/w_2 приведенных скоростей, 4 — значения w_1/w_2 , рассчитанные по уравнению (7).

реакторе $[M_m]$, которая определяется спектроскопическим методом и используется в расчетах приведенной скорости

$$w = \frac{v}{[M_m]}.$$

Вследствие этого наблюдаются завышенные значения w , которые воспринимаются как селективный гелевый эффект. Селективный гелевый эффект при высоком содержании диметакрилата бутандиола не обнаружен, поэтому был сделан вывод, что необходимое условие его проявления — высокая гибкость растущего макрорадикала, содержащего большое число звеньев мономера 5. По-видимому, при высоком содержании этих звеньев макрорадикалы имеют конформацию клубка, благоприятную для реакции внутримолекулярной циклизации. Селективный гелевый эффект может приводить к формированию специфической микронеоднородной структуры сетки, состоящей из областей с повышенным содержанием сшивок, включенных в редкосшитую матрицу, обогащенную звеньями 2-метил-5-винилтетразола.¹²

Экспериментальные значения w_1/w_2 в широком интервале конверсий существенно превышают расчетные (см. кривые 3 и 4, рис. 6). Объяснить одним увеличением локальной концентрации боковых метакрилатных групп эту разницу нельзя.¹² Вывод мономера 5 из зоны реакции вследствие микросинерезиса, по-видимому, также вносит вклад в концентрационную неоднородность среды. На завершающей стадии процесса экспериментальные значения w_1/w_2 , напротив, становятся заметно ниже расчетных. Причиной этого может быть более высокая подвижность мономера 5 по сравнению с диметакрилатом 4 и боковыми метакрилатными группами в условиях стеклования реакционной среды, вследствие чего $[M_1]$ в окрестности макрорадикалов становится ниже, чем $[M_m]$.

В исследованиях^{12, 13, 45} показано, что реакция ТРСП и сопутствующие структурно-физические превращения реакционной среды могут индуцировать неоднородное распределение реагентов в окрестности растущих макрорадикалов и как следствие — композиционную неоднородность сополимеров. Таким образом, в формирование композиционной неоднородности сетчатых сополимеров вносят вклад топологические особенности ТРСП: реакции циклизации и селективный гелевый эффект на начальных стадиях процесса, микросинерезис компонентов, различия в скоростях диффузионного транспорта реагентов к макрорадикалам на стадии стеклования реакционной среды.

Для изучения структурно-кинетических взаимосвязей в процессах ТРСП весьма перспективен метод ИК-спектроскопического мониторинга для регистрации по ходу процесса кинетических кривых распада инициаторов радикальной полимеризации $C_i(t)$.⁵⁰ Полосы колебаний связей $C=O$ бензоилпероксида и дициклогексилпероксидикарбоната лежат в удобной для измерения области — $1770-1820\text{ см}^{-1}$ (в зависимости от типа межмолекулярных взаимодействий) и не перекрываются с полосами поглощения $C=O$ в продуктах разложения.⁸⁷ Они обладают достаточной интенсивностью для регистрации в одном опыте зависимостей $C_1(t)$, $C_2(t)$, $C_i(t)$. Совместный анализ этих зависимостей позволяет оценить вклад, который дает уменьшение скорости распада инициатора в торможение реакции ТРСП на стадии стеклования.⁵⁰

2. Исследование процессов формирования сетчатых сополимеров методом ЯМР

Метод ЯМР широко применяют для исследования *in situ* кинетики сополимеризации и структуры образующихся сополимеров. Конверсию двойных связей сомономеров определяют по уменьшению интенсивности сигналов от протонов винильных групп, используя спектрометры ЯМР ^1H высокого разрешения.^{88, 89} В случае тройной сополимеризации гидроксизтилметакрилата (20) с *N*-винил-2-пирролидоном (21) и *трет*-бутил-2-гидроксициклогексилметакрилатом (22) с помощью этого метода удалось получить кривые конверсии для каждого из сомономеров в отдельности и определить мгновенный состав тройного сополимера при различных конверсиях.⁸⁸

Наиболее подробно изучена сополимеризация акриламида с бисакриламидом в растворе D_2O .^{26, 53} Обнаружено почти двукратное уменьшение эффективной реакционной способности двойных связей бисакриламида с увеличением глубины превращения, обусловленное накоплением большого количества малоподвижных боковых акриламидных групп.⁵³ Отмечено значительное число присоединений мономерных звеньев по типу «голова к голове», что свидетельствует о микронеоднородности структуры сополимеров на молекулярном уровне.²⁶

Авторами работ^{35, 90, 91} метод импульсного ЯМР использован для исследования формирования структуры сетчатых полимеров в процессе полимеризации диметакрилатов. Данные ЯМР подтверждают справедливость микрогетерогенного механизма трехмерной радикальной полимеризации^{23, 92} и позволяют детализировать процесс формирования структуры сетчатого полимера.

3. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия

Влияние структурно-физических превращений реакционной среды на кинетику трехмерной радикальной полимеризации в значительной мере реализуется через изменение молекулярной подвижности реагентов.³⁶ Мониторинг процессов трехмерной полимеризации *in situ* методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в широкой области частот (обычно от 1 до 10^5 Гц) дает комплексную информацию об эволюции структурных и динамических характеристик реакционной среды. Он позволяет в ходе реакции следить за изменением вращательной подвижности полярных групп по изменению диэлектрической проницаемости ϵ , трансляционной подвижности примесных ионов по изменению электропроводности σ , а также фиксировать процессы микрофазного разделения по появлению межслоевой поляризации Максвелла–Вагнера.^{36, 57, 93–95} В сочетании с исследованиями кинетики процессов полимеризации методами калоримет-

рии³⁶ и ИК-спектроскопии⁹⁶ информативность этого метода существенно возрастает.

С использованием специальной измерительной ячейки³⁶ для одновременной регистрации в ходе полимеризации диэлектрической проницаемости, проводимости реакционной среды и тепловыделения были установлены корреляции между спецификой молекулярного движения на разных глубинах полимеризации и кинетическими характеристиками процесса. Оказалось, что резкое уменьшение скорости линейной полимеризации ММА, обусловленное стеклованием реакционной среды, коррелирует с резким снижением диэлектрической проницаемости. Это показывает, что причиной автоторможения реакции является замораживание поступательно-вращательной подвижности молекул ММА по всему объему полимеризата.³⁶

Трехмерная полимеризация олигомерных диметакрилатов, в отличие от полимеризации ММА, характеризуется широкой областью автоторможения и еще более широкой (по конверсии) областью снижения диэлектрической проницаемости.^{36, 57} Широкая область дисперсии диэлектрической проницаемости свидетельствует о структурной и динамической неоднородности полимеризатов. Начало снижения диэлектрической проницаемости обусловлено формированием фрагментов сетки с межузловыми расстояниями, меньшими, чем размер кинетического сегмента (локальное стеклование). Дальнейшее плавное снижение диэлектрической проницаемости вплоть до предельных конверсий означает, что в полимере остаются области с редкой шивкой, в которых еще может реализоваться сегментальная подвижность элементов сетки. Этот ресурс молекулярной подвижности используют для увеличения конверсии при трехмерной полимеризации и сополимеризации, повышая температуру на завершающей стадии реакции.⁸³

В начале процессов трехмерной полимеризации диметакрилатов часто наблюдают аномальное возрастание диэлектрической проницаемости.^{36, 57} Появление положительного инкремента $\Delta\epsilon$ на фоне общей тенденции к уменьшению диэлектрической проницаемости за счет снижения подвижности полярных метакрилатных групп, вошедших в сетку, связывают с формированием микрогетерогенной структуры полимеризата, которая ограничивает подвижность ионных примесей. Анализ различных моделей микрогетерогенных полимеризатов показал, что упомянутую выше аномалию можно объяснить эффектом «обращения» матрицы для механизма межслоевой поляризации, а также используя теорию поляризации диффузной части двойного электрического слоя.^{97, 98}

Для исследований трехмерной радикальной сополимеризации перспективным является применение комплексной методики, включающей одновременный мониторинг процесса с помощью диэлектрической релаксационной и ИК-спектроскопии. При этом весьма информативным представляется использование модельных олигомер-мономерных систем, позволяющих избирательно следить за молекулярной подвижностью полярного сшивающего агента (диметакрилата) в неполярной среде второго мономера (стирола).

4. Метод флуоресцентного зонда

Использование флуоресцентных молекул-зондов для исследования процессов полимеризации основано на высокой чувствительности параметров спектров испускания к межмолекулярным взаимодействиям и структурно-физическому состоянию окружающей среды. Следствием изменения состояния ближайшего окружения молекул-люминофоров может быть сдвиг максимума полосы испускания, увеличение интенсивности флуоресценции, а также изменение аннизотропии и времени жизни флуоресценции.⁹⁹ Измеряя эти

параметры в ходе полимеризации *in situ*, получают прямую информацию о структурной эволюции реакционной среды.¹⁰⁰

В работах^{101–103} метод флуоресценции использован для исследования золь–гель-перехода в процессах сополимеризации ММА с соединением **1**. В качестве зонда авторы использовали пиренметилпивалат и обнаружили резкое увеличение интенсивности флуоресценции (I) в момент золь–гель-перехода (t_c), обусловленное замораживанием молекулярной подвижности и увеличением квантового выхода флуоресценции. Сравнение экспериментальной зависимости t_c от содержания диметакрилата этиленгликоля c_0 (см.¹⁰¹) с расчетной зависимостью, полученной на основе кинетической модели гелеобразования¹⁰⁴

$$t_c = (kc_0)^{-1}, \quad (8)$$

где k — комбинация констант скоростей всех стадий реакции, показало, что при содержании диметакрилата более 0.5% экспериментальные значения t_c намного превышают расчетные и мало зависят от содержания диметакрилата в реакционной смеси (рис. 7). Эти расхождения обусловлены уменьшением общей константы скорости k вследствие уменьшения вероятности участия боковых метакрилатных групп в реакции межмолекулярного сшивания.^{101, 105}

Авторы работ^{101–103} использовали экспериментальные зависимости $I(t)$ для определения численного значения критического показателя β в выражении для золь–гель-перехода, полученном в рамках перколяционной модели гелеобразования¹⁰⁶

$$G = B(p - p_c)^\beta, \quad (9)$$

где G — доля гель-фракции, B — критическая амплитуда, p — вероятность образования связи между соседними узлами решетки. Равенство $p = p_c$ соответствует началу образования бесконечного кластера — геля-точке. Полагая, что время реакции t пропорционально вероятности p , время t_c соответствует геля-точке, а интенсивность флуоресценции — количеству образовавшегося геля, авторы статьи¹⁰¹ от уравнения (9) перешли к уравнению

$$I = A(t - t_c)^\beta, \quad (10)$$

где A — новая критическая амплитуда. Значения β , найденные по тангенсу углов наклона зависимостей

$$\lg I = \lg A + \beta \lg(t - t_c)$$

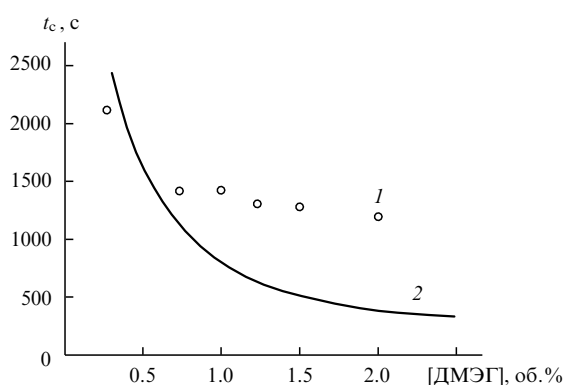


Рис. 7. Зависимость времени начала гелеобразования при сополимеризации ММА и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) при 75°C от содержания диметакрилата.¹⁰¹

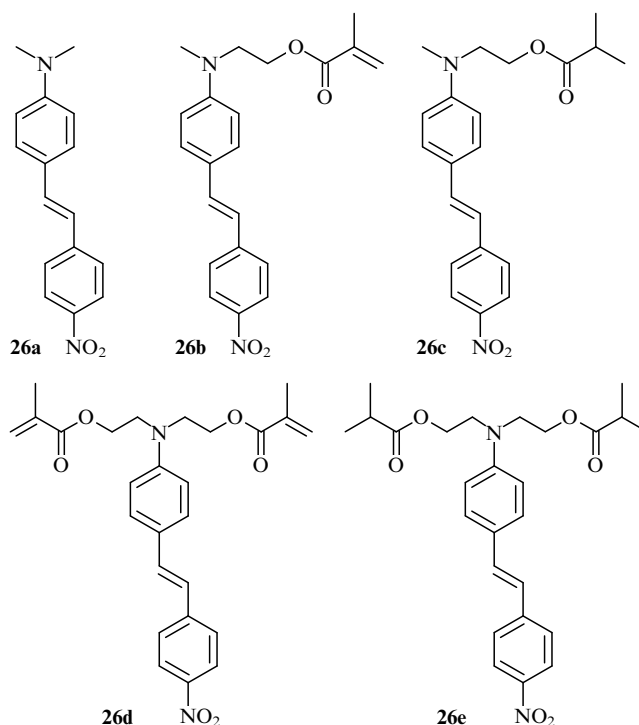
I — экспериментальные данные, 2 — кривая, рассчитанная по уравнению (8).

оказались одинаковыми для систем с различным содержанием диметакрилата; найдено среднее значение $\beta = 0.40 \pm 0.03$, близкое к рассчитанному на основе перколяционной модели.¹⁰⁶

Для исследования сополимеризации акриламида с бис-акриламидом в водном растворе в качестве флуоресцентного зонда использовали 1-анилинонафтаден-8-сульфонат (**23**).⁹⁹ При полимеризации по мере увеличения объемной доли полимера в гидрогеле наблюдали двадцатикратное увеличение интенсивности флуоресценции, обусловленное уменьшением коэффициента диффузии молекул воды, являющихся тушителем флуоресценции. При этом отмечено хорошее соответствие между кинетическими кривыми роста I и кривыми, измеренными dilatометрическим методом. Оба метода дали близкие значения константы скорости полимеризации и порядка реакции по инициатору.

В работе¹⁰⁰ описана установка, позволяющая в ходе полимеризации одновременно регистрировать *in situ* конверсию двойных связей и спектры флуоресценции. В установке дифференциальный сканирующий калориметр и спектрофлуориметр имеют общую измерительную ячейку. В качестве флуоресцентного зонда использовали диалкиламинопроизводные 7-нитро-2-окса-1,3-диазола (**24**, **25**). Диазол **25**, содержащий акрилатную группу, входил в состав образующейся сетки в качестве флуоресцентной метки. Исследование фотополимеризации диметакрилатов и других полифункциональных олигомеров показало хорошую корреляцию между увеличением интенсивности флуоресценции и конверсией связей $C = C$.

В работе¹⁰⁷ для исследования микрогетерогенности реакционной среды в процессах фотополимеризации диметакрилатов этиленгликоля, триэтиленгликоля, бутандиола и гександиола использовали как обычные, так и реакционноспособные флуоресцентные зонды (**26a–e**) на основе 4-диметиламино-4'-нитростильбена.



Обычные зонды **26a**, **26c**, **26e** моделировали свободные молекулы олигомеров и могли участвовать в процессах микросинергиза в течение всего процесса; они концентрировались в областях с редкой сеткой в окружении молекул олигомера. Зонды **26b** и **26d**, содержащие метакрилатные

группы, включались в состав образующихся сетчатых полимеров и распределялись в реакционной среде более равномерно.¹⁰⁷

В процессах полимеризации всех исследованных диметакрилатов наблюдали сдвиг максимума в коротковолновую область и одновременное уширение полосы флуоресценции ($\lambda_{\max}$), по достижении ~60%-ной конверсии спектр немного сужался. Эти данные, по мнению авторов работы¹⁰⁷, свидетельствуют о том, что при полимеризации формируется неоднородная реакционная среда, в которой молекулы зонда распределены между различными микрообластями. Вследствие этого спектр флуоресценции представляет сумму спектров молекул зонда, находящихся в различном окружении — от высокоподвижных областей, обогащенных олигомером ($\lambda_{\max} = 700-650$ нм), до областей жесткого густосетчатого полимера ($\lambda_{\max} = 560-590$ нм). Изменение спектральных параметров флуоресценции происходит вследствие как накопления сетчатого полимера, так и перераспределения молекул зонда между различными микрообластями. При этом зонды **26a**, **26c**, **26e** вытесняются из областей с высокой густотой сетки в более подвижные рыхлые области. Об этом свидетельствует меньший сдвиг $\lambda_{\max}$ по сравнению со сдвигами $\lambda_{\max}$ в случае зондов **26b** и **26d**, которые фиксируются в сетке в результате сополимеризации с диметакрилатами. Уменьшение ширины полосы флуоресценции после достижения ~60%-ной конверсии свидетельствует о тенденции к выравниванию плотности сетки на больших глубинах полимеризации. Такая тенденция согласуется с результатами моделирования и данными по высокотемпературному отжигу сетчатых полимеров.

IV. Управление процессами трехмерной радикальной сополимеризации и дизайн сетчатых макромолекулярных структур

Управление процессами трехмерной радикальной сополимеризации и формированием структур сетчатых сополимеров осуществляют путем контроля реакций роста, циклизации и сшивки цепей (1)–(5). Некоторые авторы (см. библиографию в работе¹) в качестве ключевых объектов контроля выделяют реакцию межмолекулярного сшивания (3), ответственную за образование макрогеля, и реакцию вторичной циклизации или внутримолекулярного сшивания (4), вследствие которой образуются частицы макрогеля и формируется молекулярная структура сетки. Однако условность такого выделения видна из того, что вклад реакций (3) и (4) в свою очередь зависит от длины первичных полимерных цепей, образующихся по реакции (1).⁶ Поэтому современный этап развития исследований в области трехмерной радикальной (со)полимеризации характеризуется интенсивным поиском путей управления всем комплексом реакций (1)–(5).

Характерной особенностью ТРСП являются тесные структурно-кинетические взаимосвязи, реализующиеся как на топологическом, так и на морфологическом уровнях формирования структуры сетчатого сополимера. Поэтому работы, посвященные проблеме управления процессами ТРСП, можно условно разделить на две группы, в зависимости от того, используются для этой цели структурно-физические или кинетические факторы. Условность такого деления определяется тем, что любые изменения в структуре исходных мономеров M_1 и M_2 и в свойствах реакционной среды (тип растворителя, характер межмолекулярных взаимодействий) влияют на кинетику процесса. В свою очередь, варьирование скоростей реакций инициирования, роста и обрыва цепи сопровождается изменением структурных и диффузионных характеристик реакционной среды, что, в соответствии с принципом обратной связи, изменяет кинетику процесса.

1. Структурно-физические методы контроля трехмерной радикальной сополимеризации

Структурно-физический подход к управлению процессами ТРСП основан на варьировании в реакционной системе типа и интенсивности межмолекулярных взаимодействий. На практике этот подход реализуют несколькими способами. Для подавления реакций циклизации и межмолекулярного сшивания в цепь сополимера вводят звенья мономеров с большими алкильными заместителями, создающими стерические препятствия для взаимодействия растущих радикалов с подвешенными двойными связями. Для стимулирования реакции межмолекулярного сшивания и процесса гелеобразования используют мономеры, содержащие центры сильных межмолекулярных взаимодействий, приводящие к формированию в реакционной среде сетки физических взаимодействий. Наконец, вклад реакций циклизации и межмолекулярного сшивания можно контролировать, варьируя фактор исключенного объема с помощью растворителей, обладающих различным термодинамическим сродством к образующемуся сополимеру.

В работе¹⁰⁸ изучено влияние стерических эффектов алкильных заместителей метакриловых мономеров на гелеобразование в процессах их сополимеризации с полифункциональными метакрилатами. Показано, что при сополимеризации диметакрилата этиленгликоля с лаурилметакрилатом (27) реакция межмолекулярного сшивания может быть полностью подавлена за счет стерических препятствий со стороны алкильных групп $C_{12}H_{25}$. Отмечено, что эта реакция представляет новый путь получения реакционноспособных форполимеров, несущих подвешенные метакрилатные группы.

Влияние стерических препятствий на критическую конверсию гелеобразования при сополимеризации аллилметакрилата (28) с ММА, лаурилметакрилатом, бутилметакрилатом и стеарилметакрилатом (29) изучено в работе¹⁰⁹. Степень полимеризации первичных цепей поддерживалась на одинаковом уровне с помощью передатчика цепи — додекантиола (30). Особенностью полимеризации аллилметакрилата по сравнению с диметакрилатами является то, что вследствие низкой реакционной способности аллильных связей $C=C$ на ранних стадиях образуется полимер, несущий только подвешенные аллильные группы.^{110, 111} Это приводит к тому, что гелеобразование при гомополимеризации аллилметакрилата наступает позднее, чем при полимеризации диметакрилатов. При сополимеризации аллилметакрилата с ММА и бутилметакрилатом экспериментальное значение конверсии, соответствующее геле-точке $C_c = 24.1\%$, совпало с рассчитанным по теории Штокмайера, тогда как при сополимеризации с метакрилатами 27 и 29 геле-точка сместилась к конверсии 34.3 и 43.0% соответственно. Авторы статьи¹⁰⁹ отметили, что, как и в случае сополимеризации высших метакрилатов с диметакрилатами, это смещение обусловлено стерическими препятствиями со стороны длинных алкильных заместителей взаимодействию растущих метакрилатных радикалов с боковыми аллильными группами.

На топологию реакции ТРСП существенно влияет жесткость главной цепи образующейся макромолекулы сополимера.⁶ Это показали сравнительные исследования процессов гелеобразования в ходе сополимеризации диметакрилатов с ММА, с одной стороны, и с *трет*-бутилметакрилатом (31) и борнилметакрилатом (32) — с другой. Оказалось, что в сополимерах, содержащих звенья метакрилатов 31 и 32, реакции циклизации, межмолекулярного и внутримолекулярного сшивания подавлены вследствие уменьшения гибкости главной цепи и стерических препятствий со стороны объемных заместителей.

Влияние физической сетки водородных связей на реакцию межмолекулярного сшивания и процесс гелеобразования в трехмерной сополимеризации исследовано в работах^{112, 113}. Сополимеризацию бензилметакрилата (33) с 2 мол.% диметакрилата гександиола проводили в растворе *трет*-бутилбензола в отсутствие и в присутствии 5 мол.% (2-метакрилоксиэтил)сукцината (34).¹¹² Начало гелеобразования наблюдали при конверсиях 38.2 и 30.0% соответственно. Смещение точки гелеобразования в область меньших конверсий в присутствии сукцината 34 обусловлено образованием водородных связей между карбоксильными группами звеньев сукцината 34, вошедшими в форполимер и в растущий макрорадикал. Наличие таких связей уменьшает эффект исключенного объема, способствует протеканию реакции межмолекулярного сшивания полимерных радикалов с боковыми метакрилатными группами форполимера и образованию макрогеля.¹¹² Смещение геле-точки в область меньших конверсий под влиянием водородного связывания карбоксильных групп наблюдали также при тройной сополимеризации диметакрилата гександиола с бутилметакрилатом и сукцинатом 34.

При сочетании процессов химического и физического сшивания можно реализовать условия формирования сетчатых полимеров, удовлетворяющие теории Флори–Штокмайера, и синтезировать сетки, близкие к идеальным.¹¹² Примером может служить сополимеризация метакрилата 33 с 0.05 мол.% диметакрилата полиэтиленгликоля (CH₂CH₂O)₂₃ (35) в растворе *трет*-бутилбензола с добавкой 5 мол.% сукцината 34. В отсутствие сукцината 34 гелеобразование не наблюдается даже при предельных конверсиях ~94%, однако в его присутствии сетка водородных связей способствует формированию химически сшитого макрогеля уже при конверсии 58.4%. При этом отношение экспериментальных значения конверсии, соответствующее геле-точке, к теоретическому составляет 1.9, что, по мнению авторов статьи¹¹², позволяет считать полученную сетку близкой к идеальной. Формированию такой сетки способствует образование на предгелевой стадии дифильного сополимера с жесткой неполярной первичной цепью, состоящей из звеньев метакрилата 33 и гибких полярных боковых цепей диметакрилата 35.

Значительное внимание уделено исследованию трехмерной сополимеризации диметакрилатов с гидрофильными мономерами, содержащими гидроксильные группы. Получаемые при этом гидрогели способны к значительному набуханию в присутствии воды. Вследствие гидрофильной природы и хорошей биосовместимости такие гидрогели используют в медицине и биологии.¹¹⁴

В медицине широко применяют гидрогели на основе гидроксипропилметакрилата (20). В большом объеме такие гидрогели используют при производстве контактных линз,¹¹⁵ а сополимеры на основе метакрилата 20 и диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля применяют в качестве заменителей крови и лекарственных депо.¹¹⁶ Поэтому к управлению процессами формирования структуры и свойств гидрогелей на основе метакрилата 20 предъявляются высокие требования. Особое внимание уделяют реакции первичной циклизации, поскольку наряду с уменьшением плотности сшивки цепей циклизация приводит к существенному отклонению механических свойств, степени набухания и диффузионных характеристик сополимера от аналогичных параметров идеальной сетки. В работе¹¹⁴ изучено влияние состава мономерной смеси и растворителя на реакцию первичной циклизации при фотоинициированной сополимеризации метакрилата 20 с диметакрилатом диэтиленгликоля и с полиэтиленгликолем (600) диметакрилатом (36). При сравнении экспериментальных данных с результатами численного моделирования кинетики процесса по методу, предложенному в работе¹¹⁷, показано, что для согласования

экспериментальных данных о степени циклизации с расчетными необходимо учитывать зависимость реакционной способности подвешенных метакрилатных групп от их пространственной локализации, времени «рождения» и длины спейсера, а также различия локальной и усредненной концентрации полимерных радикалов. Введение растворителя повышает вероятность циклизации вследствие уменьшения скорости реакции полимерных радикалов с мономером и увеличения времени контакта радикала с боковыми метакрилатными группами.¹¹⁴

В работе⁶ исследовано влияние растворителя на формирование сетчатого сополимера в процессе тройной сополимеризации метакрилата 33, диметакрилата этиленгликоля и метокситрикозотилеиленгликольметакрилата (37). Образующийся сополимер имел дифильную природу благодаря сочетанию неполярной главной цепи и полярных боковых цепей сомономера 37. Вследствие этого конформация сополимера зависела от природы растворителя и, в свою очередь, влияла на процесс сшивания. Так, в растворе метанола сжатие главной цепи и распрямление боковых цепей приводило к образованию частиц микрогеля.

Для синтеза реакционноспособных частиц микрогеля субмикронных размеров, несущих боковые связи C=C, применяют эмульсионную сополимеризацию стирола и ММА с дивинилбензолом.^{118, 119} Полученные микрогели используют при производстве полимерных покрытий.

Трехмерную радикальную сополимеризацию в присутствии разбавителей широко используют для получения гетерогенных пористых материалов, применяемых в качестве сорбентов, мембран и материалов для хроматографии. Основной движущей силой при образовании пористой структуры является фазовое разделение, а морфология образующегося сетчатого сополимера определяется микрогетерогенным механизмом сополимеризации.¹ Для управления параметрами пористой структуры сополимеров в процессах суспензионной сополимеризации в качестве разбавителя часто используют двухкомпонентные смеси хорошего растворителя с осадителем.^{120–122}

Значительное влияние на процессы ТРСП, структуру и свойства образующихся сополимеров оказывают центры водородного связывания в виде гидроксильных групп, локализованные в олигомерной цепи диметакрилата.⁵ Исследование кинетики сополимеризации таких диметакрилатов со стиролом методом ИК-спектроскопического мониторинга показало,⁵ что эффективная реакционная способность метакрилатных групп существенно зависит от температуры отверждения. Так, при 30°C скорость сополимеризации метакрилатных групп на начальных стадиях существенно превосходит скорость сополимеризации стирола, тогда как при 90°C эти различия нивелируются. Сильное влияние температуры на относительную реакционную способность двойных связей сомономеров можно объяснить³⁴ тем, что при низких температурах образуются ассоциаты олигодиметакрилатов, стабилизированные межмолекулярными водородными связями, с благоприятным для роста цепи расположением метакрилатных групп. Повышение температуры приводит к разрушению таких ассоциатов и снижению эффективной реакционной способности метакрилатных групп.

Исследование механических свойств сополимеров, полученных при 30 и 90°C и затем доотвержденных до одинаковой конверсии двойных связей, показало, что прочность и ударная вязкость разрушения низкотемпературного сополимера намного выше, чем высокотемпературного. Эти различия коррелируют с особенностями микроструктуры сополимеров, выявленными при исследовании поверхности разрушения методом атомно-силовой микроскопии. Оба сополимера имеют зернистую структуру с размером зерен порядка 100 нм, причем размер зерен больше у низкотемпературного

образца. Авторы статьи⁵ сделали вывод, что зернистая морфология сополимеров обусловлена тем, что процесс ТРСП протекает с образованием микрогелевых частиц, которые затем срастаются в кластеры. Отмечено также, что важный вклад в формирование зернистой морфологии дает процесс микрофазного разделения, начало которого контролируется температурой.

При введении центров водородного связывания в сетчатые полимеры на основе диметакрилатов появляются дополнительные возможности для модификации их свойств за счет сочетания химической сетки с физической. Однако при этом актуален вопрос о влиянии стерических ограничений со стороны жесткой сетки химических связей на возможность реализации взаимопроникающей сетки лабильных водородных связей. В работе¹²³ исследованы модельные гибридные сетки на основе диметакрилата триэтиленгликоля, содержащие в качестве потенциальных узлов физической сетки группы СООН. Карбоксильные группы вводили тремя способами: сополимеризацией диметакрилата триэтиленгликоля с метакриловой кислотой; полимеризацией диметакрилата, содержащего растворенный сополимер ММА, с метакриловой кислотой и термическим окислением остаточных двойных связей в гомополимере диметакрилата триэтиленгликоля. Методом ИК-спектроскопии установлено, что водородные связи реализуются как между карбоксильными группами (димеры), так и между карбоксильной и сложноэфирной группами; присутствуют также водородные связи, ослабленные из-за стерических ограничений, и некоторое количество свободных групп СООН. Относительное содержание различных типов водородных связей и свободных карбоксильных групп, не способных образовывать Н-связи из-за стерических ограничений, зависит от способа введения этих групп в полимерную матрицу.¹²³

Существенное влияние на ТРСП оказывают добавки различных полимеров, которые вводят в реакционную систему для уменьшения усадки и модификации структуры и свойств образующихся сетчатых сополимеров. Большое число работ посвящено влиянию полимерных добавок на процессы отверждения полиэфирных смол, представляющих собой смеси ненасыщенных полиэфиров со стиролом.^{124–126} Характерная особенность таких процессов — фазовое разделение реакционной смеси с самого начала реакции и формирование двухфазной структуры, компонентами которой являются включения полимерной добавки, а матрицей — отвержденная полиэфирная смола.^{126, 127} Полимерная добавка может влиять на топологию и кинетику реакции сеткообразования. Масштабы этого влияния определяются концентрацией добавки и ее совместимостью с исходной реакционной смесью и образующимся сетчатым сополимером.¹²⁸

В работе¹²⁸ выполнено комплексное структурно-кинетическое исследование реакции ТРСП между полиэфиром и стиролом в присутствии добавок ПММА (**11**) и поливинилацетата (**38**), имеющего более высокую термодинамическую совместимость с реакционной средой. Скорость реакции регистрировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а для контроля изменения размеров частиц микрогеля на стадии, предшествующей образованию макрогеля, использовали метод гель-проникающей хроматографии. Установлено, что с увеличением концентрации добавки скорость сополимеризации уменьшается, причем этот эффект выражен сильнее в случае добавки полимера **11**. Эти же факторы определяют масштабы уменьшения размера частиц микрогеля на ранних стадиях процесса. Авторы статьи¹²⁸ сделали вывод, что плохая совместимость полимерных добавок с полиэфиром приводит к сжатию клубков полиэфирных молекул в смеси стирола с добавкой, что способствует реакции внутримолекулярной циклизации, умень-

шению размера частиц микрогеля и смещению начала образования макрогеля в область более высоких конверсий.

2. Кинетические методы управления процессами трехмерной радикальной сополимеризации

Наличие взаимосвязи кинетики реакции трехмерной радикальной (со)полимеризации с процессом формирования структуры сетчатого (со)полимера стимулировало исследование по управлению структурообразованием сетчатых полимеров путем варьирования скоростей реакций иницирования, роста и обрыва цепи.

В работе¹²⁹ исследовано влияние концентрации инициатора на процесс формирования частиц микрогеля при полимеризации диметакрилата этиленгликоля в массе путем выделения и анализа частиц на различных стадиях полимеризации. При этом общую конверсию двойных связей определяли с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии, а содержание подвешенных метакрилатных групп в частицах — методом ИК-спектроскопии. С использованием метода динамического светорассеяния показано, что с самого начала реакции в системе формируется бимодальное распределение частиц по размерам. При этом крупные частицы образуются за счет сращения мелких.

В ходе полимеризации конверсия подвешенных двойных связей в частицах микрогеля возрастает от 20 (при общей конверсии двойных связей ~1%) до 65% в момент формирования макрогеля (при общей конверсии двойных связей 14%). Увеличение концентрации инициатора приводит к значительному уширению распределения по размерам обеих групп частиц: при содержании 1% инициатора размер мелких частиц находится в интервале от 19 до 30 нм, а крупных — в интервале от 83 до 134 нм; при переходе к 5% инициатора интервалы размеров частиц возрастают до 11–32 и 44–154 нм соответственно. При этом средний размер крупных частиц уменьшается от 105 до 80 нм. По-видимому, это обусловлено увеличением вклада реакции квадратичного обрыва радикалов при высокой скорости иницирования и уменьшением длины первичных полимерных цепей, участвующих в образовании крупных частиц. Данные, приведенные в работе¹²⁹, показывают, что варьирование концентрации инициатора существенно влияет на параметры морфологической структуры образующегося полимера.

Следует отметить, что экспериментальные данные, приведенные в статье¹²⁹, не согласуются с данными, полученными с использованием модели трехмерной радикальной полимеризации, рассмотренной в работе²⁴. Согласно этой модели реакционная система с самого начала полимеризации состоит только из двух компонентов — исходного олигомера и зерен сетчатого полимера с предельно возможной глубиной превращения. По мере увеличения размера частиц за счет реакции полимеризации, локализованной на их поверхности, они срастаются в каркас полимерного тела. В отличие от модельных представлений²⁴ степень полимеризации микрогелевых частиц плавно увеличивается в ходе процесса, и реакция подвешенных метакрилатных групп внутри частиц вносит существенный вклад в общую конверсию двойных связей.¹²⁹

В работе¹³⁰ отмечено, что экспериментальные данные¹²⁹ не могут быть описаны ни кинетическими, ни статистическими теориями образования сеток, поскольку эти теории не учитывают изменение структурно-кинетических связей при полимеризации. В то же время показано, что на качественном уровне эти данные могут быть описаны в рамках перколяционной модели, учитывающей трансляционную диффузию мономера и полимерных молекул, сегментальную диффузию цепей, эффект исключенного объема, образование частиц микрогеля и различия в эффективной реакционной

способности двойных связей в исходном олигомере и в боковых метакрилатных группах. Авторы статьи¹³⁰ полагают, что для более точного описания микрогетерогенной трехмерной полимеризации необходима модель процесса, объединяющая достоинства перколяционной модели с моделью среднего поля.

Обнаруженное в работе¹²⁹ мультимодальное распределение частиц микрогеля по размерам, по-видимому, является характерной чертой трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации. Это подтверждено результатами исследования формирования частиц микрогеля при сополимеризации диметакрилата этиленгликоля с ММА в толуоле при содержании сшивающего агента 9 и 15 мол.% (см.¹³¹). Методом эксклюзионной хроматографии показано, что в обоих случаях распределение частиц микрогеля по размерам в ходе сополимеризации постепенно меняется от мономодального к бимодальному за счет роста концентрации крупных частиц. Авторы статьи¹³¹ подчеркивают, что формирование бимодального распределения частиц вблизи точки гелеобразования свидетельствует в пользу коагуляционного механизма формирования макрогеля, при котором первичные частицы агрегируются с образованием более крупных частиц. Ранее процесс формирования макрогеля в ходе ТРСП как особый тип химической агрегации коллоидных частиц рассматривался в работе¹. Для описания кинетики процесса гелеобразования, идущего путем реакции между частицами микрогеля, необходимо учитывать зависимость констант скоростей реакций сшивания и обрыва цепей от изменяющейся структуры и размеров реагентов.¹³¹

В работе⁴⁵ методом ИК-спектроскопического мониторинга исследовано влияние концентрации инициатора на кинетику сополимеризации диметакрилата бутандиола с 2-метил-5-винилтетразолом (мономер 5) для всего интервала глубин превращения. Показано, что при увеличении концентрации инициатора — дициклогексилпероксидкарбоната — от 1 до 3 мас.% приведенная скорость сополимеризации метакрилатных групп (w_1) на начальных стадиях процесса возрастает намного больше, чем скорость сополимеризации мономера 5 (w_2). Причиной этого может быть отставание процесса усадки от реакции сополимеризации при высокой скорости иницирования и появление в окрестности растущих макрорадикалов избыточного свободного объема. Это приводит к увеличению подвижности и эффективной реакционной способности подвешенных метакрилатных групп. Из-за роста степени сшивания внутри частиц микрогеля возможно уменьшение локальной концентрации мономера 5 в зоне реакции вследствие микросинергиза и дополнительное увеличение отношения w_1/w_2 . Различная зависимость кинетики сополимеризации компонентов от скорости иницирования может приводить к сильному влиянию концентрации инициатора на композиционную и структурную неоднородность сетчатых сополимеров даже при одинаковом составе исходных олигомер-мономерных смесей.

Важную роль в управлении процессами трехмерной радикальной полимеризации играют добавки ингибиторов и передатчиков цепи. Механизм действия этих добавок основан на подавлении реакции внутримолекулярной циклизации (2) путем ограничения длины первичных полимерных цепей. Эффективным регулятором процесса структурообразования при трехмерной полимеризации диметакрилатов является тринитротолуол (39).^{23,132} В работе²³ показано, что при полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля добавка ингибитора 39 приводит к резкому изменению кинетических и реологических характеристик полимеризации. Это выражается в смещении начала гель-эффекта от конверсии ~ 1 к $\sim 15\%$ и сохранению текучести полимеризата в этом интер-

вале конверсий. В координатах уравнения Аврами кинетика полимеризации на данном этапе характеризуется коэффициентом $n = 0.9$, что свидетельствует о гомогенном характере полимеризации и образовании коротких полимерных цепей гребнеобразного типа, несущих подвешенные метакрилатные группы. Затем система теряет текучесть, и коэффициент Аврами возрастает до 1.3 вследствие уменьшения константы скорости реакции квадратичного обрыва макрорадикалов. Характерной особенностью процесса в присутствии 10 мол.% ингибитора 39 является отсутствие стадии автоторможения реакции вплоть до достижения предельной конверсии $\sim 70\%$. При этом обычная микрогетерогенная полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля в аналогичных условиях с самого начала характеризуется постоянным значением коэффициента Аврами, равным 1.6, вплоть до перехода реакции в режим автоторможения при конверсии $\sim 40\%$. Различия в кинетике обычной и ингибированной полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля свидетельствуют о том, что при добавлении ингибитора 39 микрогетерогенный процесс формирования сетчатого полимера может смениться квазигомогенным.

В работе¹³² исследовано влияние добавок ингибитора 39 на кинетику сополимеризации диметакрилатов этиленгликоля, триэтиленгликоля и олигокарбонатдиметакрилата на структуру и свойства полученных полимеров. Показано, что ингибитор подавляет микрогетерогенность реакционной среды и приводит к формированию более однородной структуры полимеров. Отмечено, что преимущество ингибитора 39 перед другими (быстро расходующимися) ингибиторами состоит в том, что он контролирует процесс структурообразования в течение всей реакции полимеризации, поскольку константа скорости ингибирования в ~ 20 раз меньше константы скорости роста цепи.¹³²

Намного чаще, чем ингибиторы для управления процессами трехмерной полимеризации и сополимеризации, применяют передатчики цепи, в качестве которых обычно используют алкилтиолы и алкилгалогениды. С помощью реакции передачи цепи удается контролировать степень полимеризации первичных цепей, подавлять процессы циклизации и смещать точку гелеобразования в область высоких конверсий. При этом часто устраняется и гель-эффект. Основные подходы по использованию реакции передачи цепи для управления процессами трехмерной полимеризации и сополимеризации при термическом иницировании реакции рассмотрены в обзоре⁶.

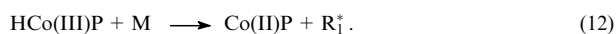
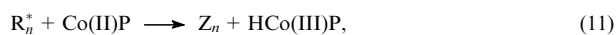
В последнее время исследователи уделяют значительное внимание роли реакции передачи цепи в процессах трехмерной фотоиницированной сополимеризации.^{133,134} В работе¹³⁴ изучено влияние скоростей иницирования и передачи цепи на кинетику сополимеризации гидроксиэтилметакрилата с 1 мас.% диметакрилата диэтиленгликоля и на структуру сетки. Показано, что в присутствии агента передачи цепи (1-додекантиола) длины кинетических цепей уменьшаются, скорость реакции квадратичного обрыва радикалов увеличивается, а скорость полимеризации снижается. Увеличение скорости иницирования путем повышения интенсивности фотооблучения приводит к образованию высокой концентрации коротких радикалов, что также увеличивает вероятность реакции обрыва. При образовании большого числа коротких полимерных цепей и золь-фракции ухудшаются свойства сетчатых полимеров биомедицинского назначения. Отмечено, что для оптимизации процессов получения таких полимеров необходимо выбирать скорости фотоиницирования с учетом зависимости реакции обрыва от длины цепи.¹³⁴

3. Катализаторы передачи цепи как регуляторы трехмерной радикальной (со)полимеризации и структуры (со)полимеров

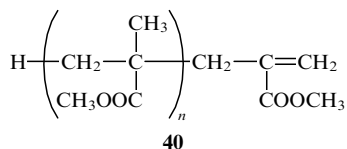
Открытие реакции катализа передачи цепи на мономер при линейной полимеризации ММА¹³⁵ стимулировало исследование по применению катализаторов передачи цепи для управления процессами трехмерной полимеризации олигодиметакрилатов и синтеза растворимых реакционноспособных полимеров на их основе.^{28, 76, 136, 137} В этих и последующих работах показано, что при тождественности химических механизмов реакций катализа передачи цепи их структурообразующая роль при линейной и при трехмерной радикальной полимеризации существенно различна.

Высокоэффективными катализаторами передачи цепи при полимеризации метакрилатов являются низкоспиновые комплексы кобальта(II) с различными макролигандами.¹³⁸ Тип лигандного окружения оказывает решающее влияние на константу скорости каталитической передачи цепи, которая в ряду глюксиматов кобальта изменяется от 50 до 100 000. При этом важную роль играет стерический фактор, регламентирующий возможность взаимодействия кобальта с растущим полимерным радикалом. С учетом этого созданы катализаторы, эффективные в реакции передачи цепи от метакрилатных радикалов, но полностью инертные по отношению к стирольным радикалам.¹³⁸

В пионерской работе¹³⁵ на основании исследования полимеризации ММА в присутствии комплекса гематопорфирина кобальта (Co(II)P) был предложен двухстадийный механизм реакции катализа передачи цепи от растущего радикала R_n^* к мономеру М



Согласно данным ИК-спектроскопического исследования,¹³⁹ отщепление атома водорода в реакции (11) происходит от концевой метильной группы С-третичного радикала R_n^* и приводит к образованию ненасыщенных макромономеров Z_n :



Благодаря высокому значению константы скорости каталитической передачи цепи ($2.4 \cdot 10^3$) добавка Co(II)P в количестве всего $6.6 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л⁻¹ позволяет получить олигомер P_n со степенью полимеризации $n = 9$.¹³⁵ Для синтеза олигомера с такой же степенью полимеризации с помощью обычных передатчиков цепи типа тиолов требуется ~10 мас.% передатчика, фрагменты которого входят в состав олигомера и создают нежелательные технологические проблемы.¹⁴⁰ Использование каталитических передатчиков цепи не только устраняет эти проблемы, но и позволяет получать реакционноспособные макромомеры, степень полимеризации которых можно контролировать, меняя концентрацию передатчика.^{138, 140}

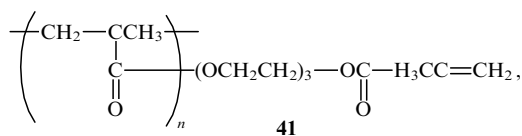
Реакцию каталитической передачи цепи широко применяют для синтеза макромономеров типа 40 на основе различных метакрилатов.¹⁴¹ Реакционная способность таких макромономеров существенно отличается от реакционной способности обычных незамещенных метакрилатов, поскольку радикалы, образующиеся в результате атаки винильной группы олигомеров 40, характеризуются низкой скоростью роста (вследствие стерического экранирования).¹⁴² Поэтому

аддукты, образующиеся при взаимодействии радикалов R_n^* с макромономерами типа 40 склонны к обратимой реакции β-фрагментации (отщепления концевой звена)^{140, 143}



Исследуя эту реакцию в системе макромономер 40 – бутилметакрилат, авторы статьи¹⁴³ пришли к выводу, что макромомеры типа 40 не участвуют ни в реакции сополимеризации с обычными метакрилатами, ни в катализе передачи цепи через Co(II), но в то же время сами являются эффективными агентами каталитической передачи цепи. Конкуренция между реакциями каталитической передачи цепи через Co(II) и через β-фрагментацию — характерная черта всех процессов с участием комплексов Co(II), и ее роль возрастает с ростом конверсии. С помощью реакции (13) можно существенно расширить возможности радикальной полимеризации, а именно, получать нетипичные для нее блок- и графт-сополимеры с акрилатами, стиролом и другими мономерами.^{140, 143}

Реакция каталитической передачи цепи для управления процессом трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов впервые была использована авторами работ^{28, 76}. Оказалось, что в присутствии Co(II)P полимеризация диметакрилата триэтиленгликоля приводит к синтезу растворимых линейных олиго-*n*-метакрилатов



несущих на каждом мономерном звене боковую метакрилатную группу. При этом степень полимеризации олигомеров 41 определяется содержанием катализатора передачи цепи.

Олигомеры 41 со степенью полимеризации $n = 5-15$ обладают высокой реакционной способностью. Замена диметакрилатов олигомерами 41 позволяет снизить уровень химической усадки и внутренних напряжений в полимере, а также получить сетки сегментированного строения, состоящие из коротких и длинных полиметакрилатных цепей, сшитых олигомерными цепями. Полимеры на основе олигомеров отличаются от обычных полимеров диметакрилата триэтиленгликоля преимущественно синдиотактическим присоединением метакрилатных групп и более высокими модулями упругости.²⁸ Это свидетельствует об уменьшении стерических ограничений при росте полиметакрилатных цепей и внутренних напряжений при двухстадийном синтезе полимера. В работе⁷⁷ указано на возможность применения соединений 41 для повышения качества лакокрасочных материалов на основе олигоэфиракрилатов.

При полимеризации диметакрилата триэтиленгликоля в массе добавление Co(II)P приводит к существенному снижению масштаба гель-эффекта и сдвигу его начала в область высоких конверсий.⁷⁶ Однако увеличение содержания катализатора вплоть до его предельной растворимости ($5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л⁻¹) не позволяет полностью подавить гель-эффект и приводит к образованию нерастворимых сетчатых полимеров. Можно получить растворимые продукты 41 и устранить гель-эффект, если проводить полимеризацию в растворе диметилформамида, который препятствует агрегации полимерных цепей и образованию макрогеля. При этом вырождение гель-эффекта может служить тестом на образование полифункциональных соединений 41.⁷⁶

В работах^{29, 144} исследовано влияние каталитической передачи цепи на полимеризацию диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля (инициатор — динитрил азоизо-

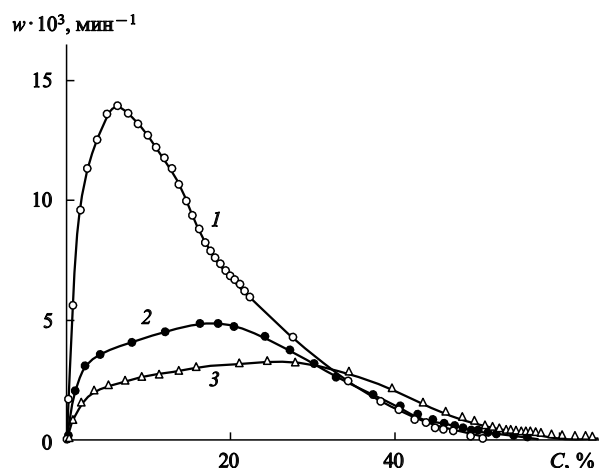
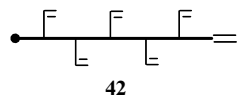


Рис. 8. Кинетика полимеризации диметакрилата этиленгликоля в обычных условиях (1) и в присутствии $6 \cdot 10^{-4}$ (2) и $3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (3) Co(II)P.³⁰
[ДАК] = $6.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

масляной кислоты (ДАК)). Введение Co(II)P приводит к резкому снижению скорости полимеризации, уменьшению масштабов гель-эффекта и трансформации формы кинетических кривых (рис. 8, 9). Это свидетельствует о том, что Co(II)P существенно ограничивает развитие микрогетерогенности реакционной среды и ее влияние на константы скорости реакций роста и обрыва цепи вследствие образования полифункциональных олигомеров, несущих боковые метакрилатные группы.



При образовании низкомолекулярных интермедиатов 42 резко уменьшается вероятность реакции внутримолекулярной циклизации и создаются предпосылки для формирования полимеров более однородной структуры.

Масштабы влияния катализатора реакции передачи цепи на скорость полимеризации и форму кинетических кривых для диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля существенно различаются (см. рис. 8, 9). Следовательно, строе-

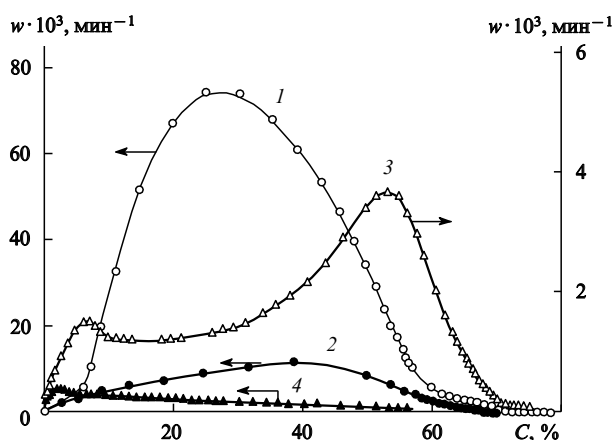
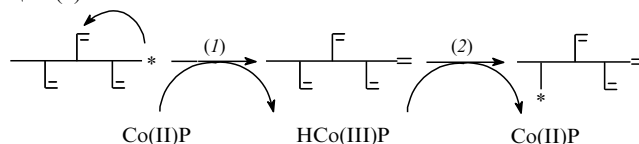


Рис. 9. Кинетика полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля в обычных условиях (1) и в присутствии $6.5 \cdot 10^{-4}$ (2), $3.3 \cdot 10^{-3}$ (3) и $13 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ (4) Co(II)P.¹⁴⁴
[ДАК] = $6.4 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, $T = 60^\circ\text{C}$.

ние исходного олигомера, структура образующегося полимера и физические свойства реакционной среды существенно влияют на эффективную константу скорости каталитической передачи цепи и на структурно-кинетические взаимосвязи в процессах трехмерной радикальной полимеризации.

Известно, что при линейной полимеризации метакрилатов значение этой константы уменьшается с увеличением длины алкильного заместителя.¹⁴⁵ Однако при полимеризации диметакрилатов одинаковые добавки Co(II)P сильнее снижают скорость полимеризации более длинного олигомера — диэтиленгликоля (см. рис. 8, 9). Вероятно, более высокая эффективность катализатора передачи цепи при полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля обусловлена структурными особенностями растущего полимерного радикала: из-за большей длины спейсера вероятность внутримолекулярной передачи цепи на боковые двойные связи в случае диметакрилата диэтиленгликоля должна быть выше, чем в случае диметакрилата этиленгликоля.¹⁴⁴

Очевидно, что роль реакции катализа передачи цепи в формировании более однородной структуры сетки не сводится к подавлению процесса внутримолекулярной циклизации (1)



Важную роль играет также увеличение вероятности межмолекулярного сшивания интермедиатов 42 с участием боковых радикалов, образующихся по реакции внутримолекулярной передачи цепи (2).

При полимеризации диметакрилата диэтиленгликоля в присутствии больших количеств Co(II)P на кинетической кривой $w(C)$ появляются два максимума скорости, соответствующих конверсии двойных связей 6 и 53%. Первый максимум не связан с классическим гель-эффектом. Его появление обусловлено образованием большого числа концевых связей $\text{C}=\text{C}$ вследствие интенсивного протекания реакции катализа передачи цепи. С образованием таких связей снижается тепловой эффект реакции полимеризации (Q) в зависимости от среднечисленной степени полимеризации (P) (см.¹⁴¹)

$$Q = \frac{Q_\infty (\bar{P} - 1)}{P}, \quad (14)$$

где Q_∞ — удельная теплота полимеризации без катализатора передачи цепи.

Таким образом, первый максимум на кривой 3 на рис. 9 (кажущийся гель-эффект) появляется, если при обработке калориметрических данных используют вместо Q значения Q_∞ . Истинный гель-эффект, который начинается при конверсии $C > 30\%$, развивается вследствие усиления диффузионного контроля над реакцией каталитической передачи цепи за счет снижения молекулярной подвижности объемных комплексов Co(II)P по мере накопления сетчатого полимера и стеклования реакционной среды.

Исследованию влияния диффузии на реакцию каталитической передачи цепи при линейной полимеризации метакрилатов посвящена работа¹⁴⁵. Показано, что структурно-кинетические связи могут быть выражены эмпирическим соотношением

$$C_k k \eta^\alpha \approx \text{const}, \quad (15)$$

где C_k — константа каталитической передачи цепи, k — константа скорости роста цепи, η — вязкость реакционной среды ($\alpha = 0.5 - 1$). Из соотношения (15) следует, что эффективность катализатора передачи цепи убывает с повышением

вязкости реакционной системы. Однако в случае трехмерной полимеризации диметакрилатов в массе структурно-кинетические корреляции носят более сложный характер, поскольку реакция каталитической передачи цепи идет в микрогетерогенной среде.^{29, 144}

При проведении полимеризации диметакрилатов этиленгликоля и диэтиленгликоля в присутствии высоких концентраций Co(II)P в растворе диметилформамида гель-эффект может быть полностью подавлен, что свидетельствует об устранении топологических причин возникновения микрогетерогенности реакционной среды.¹⁴⁴ Молекулярно-массовое распределение продуктов полимеризации носит мульти-модальный характер. Это свидетельствует о присутствии димеров, тримеров исходных диметакрилатов и основной более высокомолекулярной фракции (рис. 10). Средние молекулярные массы продуктов полимеризации существенно зависят от строения исходного диметакрилата, концентрации Co(II)P и содержания диметилформамида (ДМФА). Согласно данным ИК-спектроскопического исследования, синтезированные продукты содержат большое число подвешенных метакрилатных групп и могут быть отнесены к соединениям типа **42**. Высокая реакционная способность этих соединений доказана путем отдельной регистрации кинетики сополимеризации подвешенных метакрилатных групп с D-MMA (рис. 11).¹⁴⁶

В отличие от диметакрилатов, из которых можно получить только статистические сополимеры, полифункциональные соединения **42** могут служить основой для конструирования нового поколения полимерных материалов со структурой привитых сополимеров. За счет варьирования структурных параметров прекурсоров **42** и сомономеров можно синтезировать трехмерные сополимеры с контролируемым уровнем микрогетерогенности наноразмерных масштабов и новыми свойствами.¹⁴⁶

Использование каталитических передатчиков цепи для управления процессами трехмерной сополимеризации впервые предложено в работе⁴⁵. Наиболее перспективными для контроля процесса являются олигомер-мономерные системы, существенно различающиеся механизмом взаимодействия концевых радикалов с катализатором передачи цепи. К числу таких систем относятся смеси диметакрилатов со стиролом и акрилатами, поскольку взаимодействие каталитических передатчиков с С-вторичными стирольными и акрилатными радикалами существенно отличается от взаимодействия с третичными метакрилатными радикалами.^{147–150}

В работе¹⁴⁷ показано, что при полимеризации стирола в присутствии Co(II)P коэффициент передачи цепи от полимерного радикала к мономеру на порядок меньше, чем при полимеризации MMA. По мнению авторов это обусловлено участием передатчика в конкурирующих реакциях каталитического ингибирования

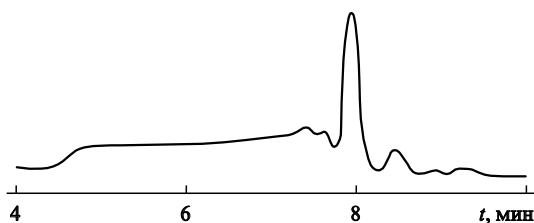
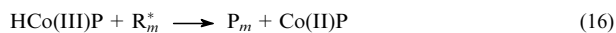


Рис. 10. Хроматограмма продуктов полимеризации диметакрилата этиленгликоля, полученных в присутствии $1 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ Co(II)P и 40 мас. % ДМФА.¹⁴⁴

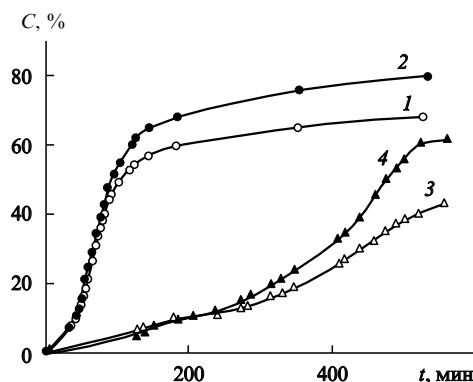
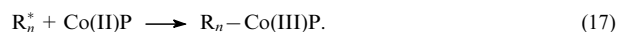


Рис. 11. Кинетика сополимеризации олиго-*n*-метакрилатов на основе диметакрилата этиленгликоля (1, 3) с D-MMA (2, 4).¹⁴⁶ Состав смесей, мас. %: 1, 2 — 64:36; 3, 4 — 74:26; $T = 30^\circ\text{C}$; $[\text{ЦПК}] = 5$ мас. %.

и обратимого ингибирования вследствие образования лабильной связи кобальт — углерод



Обратимая диссоциация связи $\text{Co} - \text{C}$ может приводить к регенерации и дальнейшему росту полистирольного радикала, что соответствует переходу реакции в режим «живой» радикальной полимеризации.¹⁴⁸

В работах^{30, 151} показано, что под влиянием добавки Co(II)P происходит резкое снижение скорости сополимеризации диметакрилата этиленгликоля со стиролом, смещение W_{max} в область более высоких конверсий и возрастание предельной конверсии двойных связей. Анализ полученных данных показал, что в присутствии добавок Co(II)P реакция образования сетки в меньшей степени испытывает диффузионные ограничения, чем в случае обычной сополимеризации. Как и при гомополимеризации диметакрилатов²⁹ кинетические эффекты Co(II)P обусловлены уменьшением микрогетерогенности реакционной среды за счет образования интермедиатов типа **42**. Под влиянием катализатора передачи цепи на кинетику сополимеризации и процесс формирования структуры сетки происходит существенная модификация сорбционных и физико-механических свойств образующихся сополимеров.³⁰

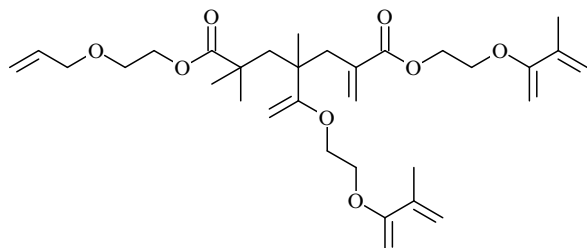
При сополимеризации диметакрилата со стиролом в массе даже при высоких концентрациях Co(II)P не удается полностью подавить гель-эффект. Это свидетельствует о неполной гомогенизации реакционной среды. Отсутствие гель-эффекта при сополимеризации в растворе диметилформамида свидетельствует о том, что в этих условиях при взаимодействии Co(II)P с макрорадикалами практически полностью устраняются топологические причины возникновения микрогетерогенности, подавляются реакции внутримолекулярной циклизации и сшивания. Сказанное подтверждено строением продуктов, полученных при сополимеризации смеси диметакрилата этиленгликоля со стиролом состава 1:1 в 20%-м растворе ДМФА, которые представляют собой многофункциональные олигомеры типа **42** с $M_n = 2270$ и $M_0 = 14\,350$ (см.¹⁵¹).

В работе¹⁵² показана возможность получения растворимых разветвленных сополимеров MMA с диакрилатом трипропиленгликоля (**43**) в присутствии обычного (додecilтиол) и каталитического (бордифтордиметилглиоксамат кобальта) передатчиков цепи. Реакцию проводили в толуоле (0.33 моль) при содержании 0.15 моль MMA и $5 \cdot 10^{-3}$ моль диакрилата при 80°C . Методами ЯМР и хроматографии исследовано изменение состава и архитектуры сополимеров

в ходе реакции. Показано, что на начальных стадиях реакции образуются линейные сополимеры с подвешенными акрилатными группами. В дальнейшем эти группы реагируют с растущими радикалами с образованием разветвлений и петель. Разветвленные макромолекулы, в свою очередь, могут сшиваться путем реакций квадратичного обрыва и рекомбинации. Эти реакции приводят к увеличению молекулярной массы и полидисперсности сополимеров. Из-за различий в реакционной способности MMA ($r_1 \approx 2.0$) и диакрилата **43** ($r_2 \approx 0.5$) содержание последнего в разветвленных сополимерах увеличивается с повышением конверсии, что ведет к дальнейшему росту разветвленности. Различия в константах передачи цепи с участием додецилтиола для метакрилатного (~ 0.6) и акрилатного (~ 1.7) радикалов могут приводить к возрастанию вероятности квадратичного обрыва к концу реакции из-за расходования передатчика и увеличения концентрации растущих акрилатных радикалов.

Авторы статьи¹⁵² отметили как преимущество каталитического передатчика цепи постоянство его концентрации в ходе процесса, однако не обсудили проблемы, связанные с особенностями его взаимодействия с акрилатным и метакрилатным радикалами. Среди таких особенностей следует отметить возможность образования кобальт-углеродной связи между концевым акрилатным радикалом сополимера и передатчиком, а также переход реакции в режим «живой» радикальной полимеризации при обратимой диссоциации этой связи.^{149, 150} Вклад такой реакции должен возрастать на глубоких стадиях процесса за счет участия в сополимеризации все большего числа акрилатных групп. Реакция β -фрагментации (13) при взаимодействии концевых связей $C=C$ на метакрилатных ветвях сополимеров типа **40** с различными полимерными радикалами¹⁴³ также может давать вклад в формирование молекулярно-массового распределения и состава разветвленных сополимеров.

О синтезе сверхразветвленных полимеров на основе диметакрилата этиленгликоля в присутствии глиоксамата кобальта с константой передачи цепи $\sim 10^3$ сообщено в работе¹⁵³. Путем подбора концентрации катализатора передачи цепи автору удалось направить полимеризацию по пути образования тримеров диметакрилата этиленгликоля.



Реиницирование концевых метакрилатных групп этих тримеров путем гидридного переноса от связи $Co-H$ сопровождается последующей тримеризацией и образованием новых точек ветвления. Процесс каскадного разветвления приводит к образованию растворимого сверхразветвленного полимера со средней молекулярной массой от нескольких тысяч до 40 000. Растворимые сверхразветвленные полимеры образуются как при полимеризации в массе, так и в растворе с конверсией диметакрилата до 70%. Заслуживают внимания такие свойства этих полимеров, как высокая поверхностная функциональность, и то, что их вязкость существенно меньше вязкости линейного полиметилметакрилата с аналогичной молекулярной массой.¹⁵³ Каскадная радикальная полимеризация диметакрилатов в присутствии катализатора передачи цепи может занять заметное место среди более сложных многостадийных способов получения сверхразветвленных полимеров и дендримеров.^{154, 155}

С помощью катализаторов передачи цепи на основе диметакрилата триэтиленгликоля могут быть получены линейные полиэфиры.¹⁵⁶ Однако механизм образования таких полимеров пока остается дискуссионным.¹⁴¹ Заметим, что линейный полиэфир может образоваться, если в реакциях каталитической передачи цепи (11) и (12) гидридный перенос осуществляется на подвешенную связь $C=C$ концевого радикала, и процесс идет в режиме чередующейся сополимеризации таких связей с молекулами диметакрилата.

Исследования кинетики трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации диметакрилатов в присутствии катализаторов передачи цепи^{29, 30} показали, что синтезируемые *in situ* низкомолекулярные полифункциональные интермедиаты **42** коренным образом изменяют процесс формирования структуры сетчатых полимеров по сравнению с процессом их формирования при обычной полимеризации, когда в качестве промежуточных соединений выступают частицы микрогеля (рис. 12, *a*). Образование частиц микрогеля в процессах обычной полимеризации диметакрилатов и их сополимеризации со стиролом приводит к раннему началу гелевого эффекта, пространственной неоднородности сетки и формированию микрогетерогенной структуры полимерного

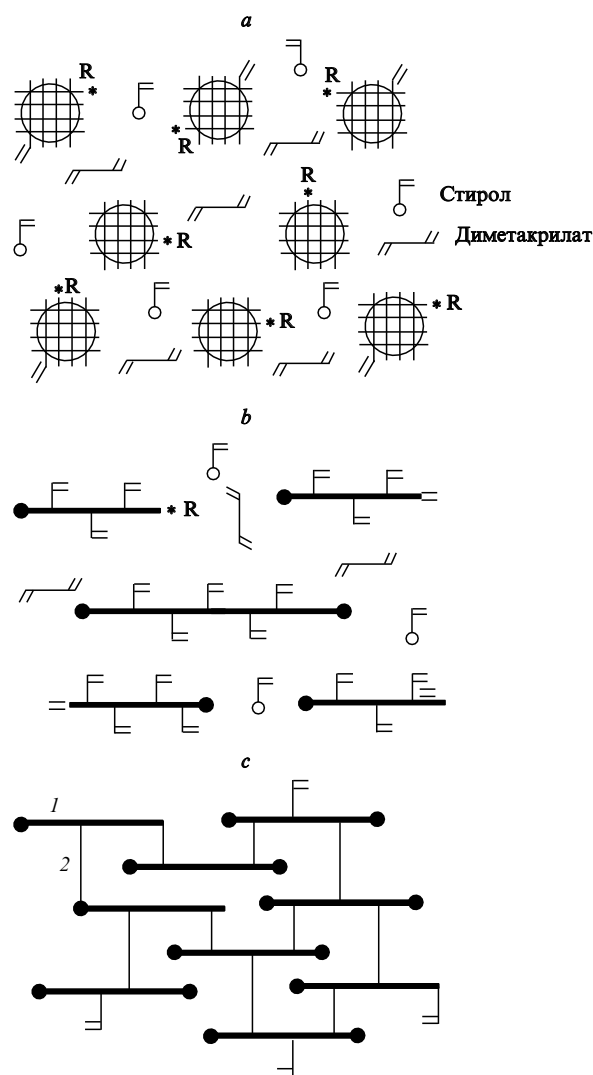


Рис. 12. Схема образования сетчатого сополимера при обычной трехмерной сополимеризации (*a*) и в присутствии катализатора передачи цепи (*b*, *c*).

1, 2 — см. пояснения в тексте.

тела. В работе¹⁵⁷ методом атомно-силовой микроскопии показано, что степень микрогетерогенности сополимеров диметакрилатов со стиролом возрастает с увеличением содержания сшивающего агента. При этом спектры времен механической релаксации уширяются и хрупкость сополимеров увеличивается.

Реакция каталитической передачи цепи препятствует образованию частиц микрогеля и развитию гель-эффекта. В этом случае реакцию можно представить как квазигомогенный раствор интермедиатов **42** в исходном олигомере (рис. 12,б).¹⁵¹ Подавление реакции внутримолекулярной циклизации резко повышает вероятность межмолекулярной сшивки интермедиатов и способствует формированию более однородной структуры сетки (рис. 12,с). Следует отметить, что реакция каталитической передачи цепи не только контролирует морфологию полимерного тела, предотвращая образование крупных неоднородностей на основе частиц микрогеля, но и формирует принципиально новый тип молекулярной структуры сетки, состоящей из коротких цепей сополимера *1*, сшитых олигомерными цепями *2*. Варьируя концентрацию катализатора передачи цепи, можно в широких пределах менять длину и концентрацию цепей *1* и тем самым контролировать вклад компонентов *1* и *2* в свойства (со)полимеров.

Сравнительные структурно-физические исследования сетчатых полимеров и сополимеров, полученных в обычных условиях и в присутствии Co(II)P, свидетельствуют о существенной модификации структуры и свойств (со)полимеров под влиянием реакции каталитической передачи цепи.^{30, 151} Примером такой модификации служат различия в кинетике сорбции бензола и воды сополимерами диметакрилата этиленгликоля со стиролом состава 4:1, полученными в обычных условиях и в присутствии Co(II)P (рис. 13). Добавки

Co(II)P приводят также к снижению на ~10% модуля упругости сополимеров и к такому же увеличению модуля вынужденной эластичности. При гомополимеризации диметакрилата этиленгликоля добавки катализатора передачи цепи приводят к снижению модулей упругости и вынужденной эластичности полимера на ~30%. Эти данные не подтвердили прогноз авторов работы²⁴, что уменьшение микрогетерогенности сетчатых полидиметакрилатов может привести к увеличению модуля упругости. Скорее они подтверждают гипотезу¹⁵⁸ о том, что микрогетерогенности («зерна») в этих полимерах играют роль усиливающего наполнителя.

4. Трехмерная радикальная полимеризация и сополимеризация в режиме роста «живых» цепей

Успехи в области изучения «живой» линейной радикальной полимеризации, достигнутые в последнее десятилетие, и открывшие путь к синтезу полимеров с контролируемой структурой и свойствами,^{159, 160} стимулировали попытки использовать режим «живой» полимеризации для управления процессами образования сетчатых (со)полимеров. Агенты «живой» радикальной полимеризации, с одной стороны, могут существенно влиять на процесс трехмерной (со)полимеризации,¹⁵⁸ а с другой — эффективность этих агентов в свою очередь зависит от структурно-физических превращений реакционной среды и может быть сведена к минимуму вследствие уменьшения молекулярной подвижности реагентов.¹⁶¹

В основе механизма «живой» радикальной (со)полимеризации лежит реакция обратимого присоединения растущих полимерных радикалов R^* к низкомолекулярным радикалам X^* (см.^{159, 160})



В качестве регуляторов полимеризации X^* могут выступать комплексы металлов переменной валентности, нитроокисные радикалы или стабильные свободные радикалы, образующиеся при распаде инициаторов (название произошло от английского Initiator Transfer Terminator Agent).^{159, 160} Благодаря высокой подвижности радикалов X^* реакция (18) подавляет процесс квадратичного обрыва полимерных радикалов. При этом многократно повторяющийся распад и регенерация лабильной связи $R-X$ обеспечивают трансформацию быстрого цепного механизма роста полимерной цепи в медленный ступенчатый. Чем большее число «ступенек» включает рост цепи, тем полнее процесс удовлетворяет критериям истинно «живой» радикальной полимеризации — линейному росту молекулярной массы образующегося полимера с конверсией мономера и узкому молекулярно-массовому распределению.¹⁶⁰

Работы, посвященные «живой» линейной полимеризации монофункциональных соединений, исчисляются сотнями. С последними достижениями в этой области можно ознакомиться в обзорах^{159, 160, 162, 163}, в которых подробно рассмотрены различные типы соединений X , используемых в качестве агентов «живой» радикальной полимеризации, и математические модели, пригодные для прогнозирования параметров полимеризационного процесса, а также строения и свойств образующегося продукта. Показано, что использование в процессах «живой» радикальной полимеризации полимеров, полученных в ионных, метатезисных и поликонденсационных процессах позволяет широко варьировать топологию продуктов (линейные, гребнеобразные, сверхразветвленные полимеры), состав сополимеров (статистические, регулярные, блочные и привитые сополимеры) и осуществлять контролируемую функционализацию полимеров.

В связи со сложностью исследования полимеризации в сильно структурированных средах число работ, посвящен-

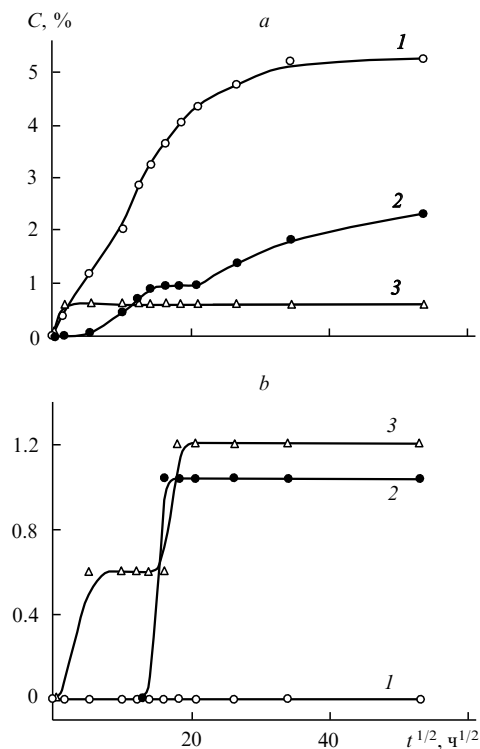


Рис. 13. Кинетика сорбции паров бензола (а) и воды (б) сополимерами диметакрилата этиленгликоля со стиролом состава 4:1, полученными путем обычной сополимеризации (*1*) и в присутствии $3.4 \cdot 10^{-4}$ (*2*) и $3.8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ Co(II)P (*3*).³⁰

ных трехмерной радикальной (со)полимеризации в режиме «живых» цепей, исчисляется единицами. Основная трудность заключается в том, что в отличие от линейной полимеризации при трехмерной полимеризации механизм роста цепей невозможно напрямую тестировать с помощью таких характеристик, как молекулярно-массовое распределение и зависимость молекулярной массы образующихся полимеров от конверсии. Поэтому о вкладе реакции по механизму «живых» цепей в трехмерную (со)полимеризацию судят по косвенным признакам, в качестве которых могут выступать особенности процесса, например сдвиг критической конверсии (точки гелеобразования),¹⁶⁴ подавление автоускорения реакции,¹⁶⁵ а также уменьшение микрогетерогенности образующихся сетчатых (со)полимеров и изменение их свойств.¹⁶⁶ При этом предполагают, что данные особенности обусловлены тем, что ступенчатый рост «живых» цепей подавляет реакцию внутримолекулярной циклизации.¹⁵⁹ Это предположение подтверждено результатами исследования сополимеризации стирола с 4,4'-дивинилбифенилом в присутствии в качестве агента «живой» радикальной полимеризации алкоксиамина, полученного на основе стирола и стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида (ТЕМПО).^{167, 168} На основании рассчитанных констант сополимеризации стирола с 4,4'-дивинилбифенилом сделан вывод, что циклизация за счет боковых двойных связей, интенсивно протекающая в ходе обычной полимеризации, полностью прекращается при переходе к режиму «живой» полимеризации. Конечный продукт — сетчатый полистирол — практически не имеет топологических дефектов типа малых циклов.

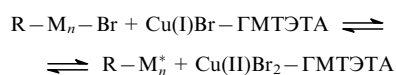
Авторами работы¹⁶⁸ обнаружено существенное различие свойств шитых 4,4'-дивинилбифенилом полистиролов, полученных обычной радикальной сополимеризацией и в присутствии агентов «живой» радикальной полимеризации. Сополимеры, синтезированные в режиме «живых» цепей, имели более высокие значения модуля упругости и набухаемости, чем сополимеры, полученные в условиях обычной полимеризации. Различия были интерпретированы в рамках микрогетерогенной модели. При этом сополимеры, полученные в режиме «живой» полимеризации, имели распределение узлов сетки, близкое к статистическому, и характеризовались как гомогенные, тогда как сополимеры, синтезированные обычной трехмерной полимеризацией, состояли из густошитых частиц микрогеля, связанных между собой редкой сеткой, т.е. имели структуру, типичную для микрогетерогенной полимеризации.

В работах^{166, 169} показано, что алкоксиамины являются эффективными агентами «живой» радикальной полимеризации также и для систем диметакрилат–стирол. В работе¹⁶⁹ методами прецизионной изотермической калориметрии, ЭПР и реокинетики изучена трехмерная радикальная сополимеризация стирола с диметакрилатами в присутствии алкоксиаминов на основе ТЕМПО, бензоилпероксида (дициклогексилпероксидкарбоната) и стирола. О протекании сополимеризации в режиме «живых» цепей свидетельствуют сдвиг точки гелеобразования в область высоких конверсий (> 10%) и высокий уровень концентрации нитроксильного радикала на протяжении процесса полимеризации при достаточно высокой скорости реакции. Детальные структурно-физические исследования полученных сополимеров с помощью механических, термомеханических и диффузионно-сорбционных методов показали,¹⁶⁶ что сополимеры, полученные в режиме «живой» полимеризации, обладают большей эластичностью и меньшей эффективной плотностью макромолекулярной сетки по сравнению с сополимерами, полученными обычной полимеризацией. Авторы работы¹⁶⁶ связали эти различия с тем, что при переходе от цепного механизма роста цепи к ступенчатому уменьшается микро-

гетерогенность реакционной среды и зернистость образующегося сополимера.

Использование в качестве агентов «живой» радикальной полимеризации алкоксиаминов и нитроксильных радикалов ограничено системами, содержащими стирол, и необходимо проведение полимеризации при высоких температурах (~ 120°C).^{159, 160} Поэтому для контролируемой радикальной полимеризации акрилатов и метакрилатов в режиме «живых» цепей используют полимеризацию с переносом атома галогена (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP).¹⁶⁰ Достоинством ATRP является возможность проведения полимеризации при более низких температурах (~ 70°C). Процессы ATRP нашли широкое применение в области линейной полимеризации и сополимеризации и зарекомендовали себя как эффективный метод синтеза полимеров с контролируемой молекулярной массой, низкой полидисперсностью и разнообразной архитектурой.^{159, 162, 170, 171} Однако имеются лишь единичные попытки использования ATRP для управления процессами трехмерной радикальной полимеризации и сополимеризации.^{161, 172, 173}

В работе¹⁶¹ в режиме ATRP исследована полимеризация диметакрилата диэтиленгликоля, инициированная метил- α -бромфенилацетатом с использованием в качестве катализатора комплекса Cu(I)Br с 1,4,7,10-гексаметилтриэтилен-тетрамином (ГМТЭТА). Исследование включало получение зависимостей конверсии двойных связей от времени с помощью дифференциального сканирующего калориметра, снятие спектров ЭПР в ходе реакции и анализ золь-фракции, экстрагированной из образцов на различных стадиях полимеризации, методом гель-проникающей хроматографии. На основании полученных данных сделан вывод, что полимеризация идет в режиме «живых» цепей с низкой и постоянной концентрацией растущих радикалов лишь до конверсии < 40%. Последующее структурирование реакционной среды и ограничение диффузионной подвижности комплексов катализатор–лиганд нарушает равновесие



между растущими и «спящими» полимерными цепями и переводит реакцию в режим обычной радикальной полимеризации.¹⁶¹

Возможность управления процессами трехмерной радикальной полимеризации диметакрилатов в массе с помощью катализаторов реакции ATRP ограничены вследствие резкого уменьшения их эффективности с увеличением вязкости реакционной среды.¹⁶¹ Проведение реакции в растворителях устраняет эти ограничения и открывает новые возможности для конструирования сетчатых макромолекулярных структур в режиме «живой» радикальной сополимеризации. Эти возможности реализованы на примере синтеза звездообразных полимеров с функциональным микрогелевым ядром.^{172, 173} Метод, рассмотренный в статье¹⁷², состоит в том, что к раствору, содержащему «живые» цепи линейного полимера, добавляют раствор бифункционального соединения (сшивающего агента), молекулы которого сначала присоединяются к линейным «живым» полимерам, а в процессе дальнейшей трехмерной полимеризации образуют частицу микрогеля, от поверхности которой в виде лучей отходят цепи линейного полимера.

Подобные звездообразные полимеры с микрогелевым ядром авторы работы¹⁷² синтезировали путем добавления бис(акриламидов) с различной длиной и структурой спейсера к раствору «живых» цепей ПММА, полученных с помощью катализатора ATRP RuCl₂(PPh₃). При этом, варьируя длину молекул ПММА и содержание дивинильного соединения, удалось получить звездообразные полимеры с молекулярной

массой $10^5 - 10^7$ и размерами макромолекул от 5 до 42 нм. Новый метод синтеза звездообразных полимеров позволяет вводить в микрогелевое ядро разнообразные функциональные группы (амидные, эфирные, гидроксильные) путем выбора сшивающего агента со спейсером, содержащим желаемые группы. Это открывает широкие возможности для синтеза звездообразных полимеров, настроенных на селективное взаимодействие по схеме «гость – хозяин». В работе¹⁷³ показано, что дифильные звездообразные полимеры с ядром на основе диакриламида, несущие в качестве лучей ~ 70 цепей ПММА со степенью полимеризации 100, способны экстрагировать из водной фазы в органическую такие гидрофильные соединения, как бензойная кислота, бензиловый спирт и бензиламин. Эти полимеры также строго селективно взаимодействуют с бензойной кислотой в эквимольном растворе кислоты с ее этиловым эфиром путем водородного связывания карбоксильных групп с группами $-NH-CO-$.

В качестве агентов «живой» радикальной полимеризации виниловых мономеров широкое применение нашли инициаторы, которые под действием УФ-облучения или при термическом воздействии распадаются на два радикала — активный R^* , инициирующий полимеризацию мономера, и пассивный X^* , принимающий участие преимущественно в реакции линейного обрыва макрорадикалов R_n^* . При этом рост «живых» цепей обеспечивается тем, что скорость линейного обрыва небольшим подвижным радикалом X^* существенно превосходит скорость диффузионно-контролируемого квадратичного обрыва макрорадикалов R_n^* , а лабильная концевая связь в аддукте R_n-X распадается с регенерацией радикала R_n^* , который продолжает рост цепи до следующего акта обрыва.¹⁶⁰ Различные типы инициаторов и многочисленные примеры макромолекулярного дизайна с их использованием в линейной радикальной полимеризации описаны в обзоре¹⁶².

Попытки применения инициаторов для управления процессами трехмерной радикальной сополимеризации немногочисленны и ограничены в основном фотополимеризацией диметакрилатов.^{58, 165, 174–176} В качестве инициатора использовали *n*-силиленбис(*N,N*-диэтилдитиокарбамат), обратимо диссоциирующий при УФ-облучении на инициирующий С-радикал и карбаматный S-радикал, обрывающий растущие полимерные цепи. В работе¹⁶⁵ исследовано влияние на кинетику «живой» трехмерной полимеризации и сополимеризации диметакрилатов концентрации инициатора, интенсивности УФ-облучения, температуры и длины олигомерного блока. Установлено, что в присутствии инициатора отсутствует автоускорение реакции, а скорость полимеризации уменьшается в 100 раз по сравнению с обычной фотополимеризацией диметакрилатов в аналогичных условиях. Существенное отличие от обычной полимеризации состоит также в том, что с увеличением длины олигомерного блока скорость полимеризации и предельная конверсия в присутствии инициатора не возрастает, а убывает. Авторы работы¹⁶⁵ объясняют это тем, что в присутствии инициатора плотность сшивок возрастает намного медленнее, чем при обычной полимеризации, а скорость полимеризации так мала, что локализация метакрилатных групп вблизи растущего радикала увеличивает их эффективную реакционную способность больше, чем увеличение их подвижности за счет удлинения олигомерного блока.

Авторы работы¹⁶⁵ обращают внимание на плохую воспроизводимость кинетических данных, которые были получены для реакций полимеризации, инициированных фотоинициатором, и процессов, инициированных обычным фотоинициатором. Отмечается, что причиной этого может быть реакция обратимого обрыва цепей с участием сульфорадикалов, вклад которой в теплоту процесса не учитывается

при расчете конверсии двойных связей по калориметрическим данным. В связи с этим неудивительно, что данные по кинетике полимеризации диметакрилатов в присутствии одного и того же фотоинициатора, полученные спектроскопическим методом,⁵⁸ существенно отличаются от калориметрических данных¹⁶⁵. Исследование кинетики полимеризации диметакрилатов диэтиленгликоля и триэтиленгликоля и сополимеризации дивинилбензола со стиролом по уменьшению интенсивности полос поглощения в области обертонов колебаний связей $C-H$ в ближней ИК-области спектра показало, что использование фотоинициатора хотя и замедляет полимеризацию, однако не подавляет эффект автоускорения, обусловленный диффузионным контролем реакции квадратичного обрыва полимерных радикалов.⁵⁸ Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные о влиянии инициатора на кинетику трехмерной фотополимеризации диметакрилатов носят противоречивый характер. Неясен пока и механизм влияния инициаторов на кинетику термически инициированной трехмерной полимеризации. В работе¹⁵⁸ отмечено, что использование в качестве источника свободных радикалов тетраметилтиурамдисульфида приводит в полимеризацию диметакрилата триэтиленгликоля нетривиальные кинетические особенности: на зависимости скорости полимеризации от времени появляются два максимума.

Полимеры, полученные в присутствии фотоинициаторов являются удобными моделями для исследования зависимости структуры и свойств полимеров от конверсии, поскольку не содержат иммобилизованных радикалов, способных вести полимеризацию при повышении температуры.^{174–176} В работе¹⁶⁵ для оценки степени неоднородности сополимеров полиэтиленгликольдиметакрилата(200) и полиэтиленгликольакрилата(200) использовали ширину максимума на температурной зависимости тангенса угла механических потерь. На основании равенства этого параметра в сополимерах, полученных в обычных условиях и в присутствии инициатора, сделан вывод, что в густосшитых сетках «живая» радикальная полимеризация не влияет на реакционную способность подвешенных двойных связей и не уменьшает микрогетерогенность образующегося сополимера.¹⁶⁵

Исследование температурной зависимости тангенса угла механических потерь выявило высокий уровень структурной микронеоднородности и в сетчатом полимере на основе диметакрилата триэтиленгликоля, полученном в присутствии фотоинициатора.⁵⁸ Следует отметить, что авторы работы⁵⁸ не считают микрогетерогенность образующегося полимера структурным дефектом,²⁴ а рассматривают ее как положительный фактор, позволяющий получить полимерный материал с температурой стеклования, на $\sim 100^\circ C$ превышающей температуру полимеризации. Эта возможность обусловлена сосуществованием густосшитых микрогелевых кластеров с высокоподвижными областями редкой сетки, в которых продолжается реакция свободных радикалов с боковыми двойными связями и молекулами олигомера. Вследствие этого гетерогенная система при низкой температуре отверждения может давать полимер с более высокой температурой стеклования, чем гомогенная система.

В обзоре¹⁶⁰ отмечено, что для устранения необратимого обрыва цепей в линейной радикальной полимеризации наряду с использованием агентов живой радикальной полимеризации можно использовать и структурно-физический подход, при котором режим «живых» цепей осуществляется путем ограничения трансляционной подвижности макро-радикалов. Этот подход впервые реализовали при низкотемпературной полимеризации бутилметакрилата в стеклообразном состоянии, инициированной γ -излучением.^{177, 178} В этом случае подвижность радикалов роста была полностью подавлена из-за высокой вязкости реакционной

среды. При анализе данных о влиянии химических агентов «живой» радикальной полимеризации на трехмерную полимеризацию полифункциональных метакрилатов следует учитывать, что этот процесс имеет собственную «живую» составляющую вследствие безобрывного роста цепей на радикалах, локализованных на поверхности микрогелевых частиц и иммобилизованных в сетке. Эта составляющая, являясь следствием микрогетерогенного механизма трехмерной полимеризации, в свою очередь увеличивает микрогетерогенность образующегося полимера. Агенты «живой» радикальной полимеризации подавляют развитие микрогетерогенности лишь на этапе роста линейных цепей, несущих подвешенные метакрилатные группы. По мере ограничения подвижности и снижения эффективности этих агентов (вследствие роста вязкости реакционной среды) процесс формирования сетки переходит под контроль обычного микрогетерогенного механизма с элементами «живой» полимеризации, обусловленной действием структурно-физических факторов.

V. Заключение

Анализ литературных данных показал, что в исследованиях кинетики и механизма ТРСП, а также в разработке методов управления процессами формирования структуры и свойств образующихся сетчатых сополимеров в последние годы достигнуты значительные успехи. Прогресс в области экспериментальных исследований ТРСП обусловлен внедрением методов ИК-спектроскопического и ЯМР-мониторинга, основанных на раздельной регистрации кривых конверсии $C=C$ -связей мономера и сшивающего агента. Метод спектрального мониторинга позволяет определять *in situ* в течение всего процесса сополимеризации мгновенный состав образующегося сополимера, оценивать изменение эффективных констант сополимеризации под влиянием структурно-физических превращений реакционной среды и фиксировать нарушение однородного распределения реагентов в окрестности макрорадикалов вследствие микросинерезиса и ограничения молекулярной подвижности реагентов. Прямую информацию о перераспределении реагентов вследствие микросинерезиса и формировании микронеоднородной структуры сетчатых сополимеров дает использование флуоресцентных зондов и меток. Установлены корреляции между параметрами микрогетерогенной структуры и свойствами сетчатых сополимеров.

Формирование структуры сетчатых сополимеров происходит в условиях суперпозиции реакций роста цепей, межмолекулярного сшивания, циклизации и внутримолекулярного сшивания боковых двойных связей. Значительное внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию факторов, влияющих на вклад этих реакций в интегральную конверсию двойных связей и, как следствие, на топологическую структуру и микронеоднородность образующегося сополимера. Установлено, что процессом формирования сополимера можно управлять, варьируя характер межмолекулярных взаимодействий растущих полимерных радикалов и макромолекул. Так, использование сомономеров, несущих карбоксильные группы, способствует реакции межмолекулярного сшивания за счет опережающего формирования в реакционной среде сетки водородных связей. Для подавления реакций сшивания и циклизации вводят сомомеры с объемными алкильными заместителями, создающими стерические препятствия для взаимодействия макрорадикалов с боковыми двойными связями. Контроль длины первичных полимерных цепей с помощью передатчиков цепи (тиолы и алкилгалогениды) также ограничивает циклизацию и приводит к формированию более однородной структуры сетчатого полимера. Использование этих приемов имеет существенные ограничения, которые в первом случае связаны с узким

ассортиментом получаемых сополимеров, а в последнем — с нормами экологической безопасности.

Важным стимулом для разработки универсальных и экологически чистых методов управления процессами ТРСП послужили открытия реакций катализа передачи цепи и «живой» радикальной полимеризации, совершившие в последнее десятилетие переворот в управлении линейной полимеризацией и проложившие путь к синтезу сополимеров любой архитектуры. Первые исследования показали, что при полимеризации и сополимеризации полифункциональных соединений в массе катализаторы передачи цепи подавляют реакцию циклизации и гель-эффект и приводят к формированию более однородной структуры сеток по сравнению с обычной полимеризацией. Сведения о влиянии агентов «живой» радикальной полимеризации на микрогетерогенность образующихся сеток пока малочисленны и противоречивы. Возможности этих методов в управлении процессами трехмерной полимеризации в массе ограничены тем, что на глубоких стадиях реакции активность катализаторов передачи цепи и агентов живой радикальной полимеризации снижается вследствие уменьшения их подвижности в высокоструктурированной реакционной среде.

Диффузионные ограничения реакций катализаторов передачи цепи и агентов «живой» радикальной полимеризации с полимерными радикалами устраняются при проведении реакций в растворах. Это открывает широкие возможности в области дизайна сетчатых макромолекулярных структур наноразмерных масштабов со сложной архитектурой. В обзоре показано, что эти возможности отчасти уже реализованы при синтезе сверхразветвленных реакционно-способных макромолекул и микрогелей, дендримеров и звездообразных сополимеров с функциональным микрогелевым ядром.

Литература

1. K. Dusek. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **58**, 2245 (1993)
2. Л.Д. Будовская, В.Н. Иванова, В.И. Косяков, Л.Н. Оскар, Л.Ю. Тихонова, В.В. Шаманин. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 1528 (1988)
3. В.С. Соловьев, Ю.Б. Бойко. *Компьютерная оптика*, **8**, 74 (1990)
4. J.G. Kloosterboer. *Adv. Polym. Sci.*, **84**, 1 (1988)
5. S. Ziaee, G.R. Palmese. *J. Polym. Sci., Part B*, **37**, 725 (1999)
6. A. Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **123**, 41 (1995)
7. Г.В. Королев. *Успехи химии*, **72**, 222 (2003)
8. Дж. Оудиан. *Основы химии полимеров*. Мир, Москва, 1974
9. H.J. Harwood. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **10–11**, 331 (1987)
10. Ю.Д. Семячиков, Л.А. Смирнова. *Высокомолекулярные соединения*, **41B**, 734 (1999)
11. Yu. M. Mikhailov, L. V. Ganina, S. V. Kurmaz, V. S. Smirnov, V. P. Roshchupkin. *J. Polym. Sci., Part B*, **40**, 1383 (2002)
12. С.В. Курмаз, В.П. Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения*, **39B**, 1557 (1997)
13. С.В. Курмаз, В.П. Тарасов, М.П. Березин, В.П. Рошупкин. *Высокомолекулярные соединения*, **46A**, 1637 (2000)
14. H. Galina, M.J. Pavsky. *Polym. Bull.*, **3**, 473 (1980)
15. Н.М. Больбит, А.Л. Изюмников, Е.Д. Рогожкина, Н.Х. Файзи, Ю.А. Чикин. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 1621 (1985)
16. V.P. Roshchupkin, S.V. Kurmaz. In *Network Structure Formation (Radical Polymerization) in Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol. 7. (Ed. C. Salamone). CRC Press, Boca Raton, FL, 1996. P. 30
17. И.И. Романцова, О.В. Павлова, С.М. Киреева, Ю.М. Сивергин. *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 2353 (1987)
18. И.И. Романцова, О.В. Павлова, С.М. Киреева, Ю.М. Сивергин. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 2502 (1988)
19. О.В. Павлова, С.М. Киреева, Ю.М. Сивергин, И.И. Романцова, *Высокомолекулярные соединения*, **29A**, 1777 (1987)

20. A.Matsumoto, S.Yokoyama, T.Khono. *J. Polym. Sci., Part B*, **15**, 127 (1977)
21. J.Jakubiak, J.F.Rabek. *Polimery*, **46**, 10 (2001)
22. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, Ю.Б.Калмыков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **19A**, 699 (1977)
23. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, З.А.Карапетян. *Высокомол. соединения*, **19A**, 2239 (1977)
24. А.А.Берлин, Г.В.Королев, Т.Я.Кефели, Ю.М.Сивергин. *Акриловые олигомеры и материалы на их основе*. Химия, Москва, 1983
25. И.Л.Тюленева, А.Г.Болдырев, И.А.Шефер, Е.Н.Ростовский, Е.В.Кувшинский. *Высокомол. соединения*, **19Б**, 789 (1977)
26. J.L.Nieto, J.Baselga, I.Hernandes-Fuentes, M.A.Llorente, I.F.Pierola. *Eur. Polym. J.*, **23**, 551 (1987)
27. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский. В кн. *Карбоцепные полимеры*. Наука, Москва, 1977. С. 132
28. Б.В.Озерковский, В.Д.Плотников, В.П.Рошупкин. *Высокомол. соединения*, **25A**, 1816 (1983)
29. С.В.Курмаз, Е.О.Перепелицина, М.Л.Бубнова, В.П.Рошупкин. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Т. 1*. ИФМК УНЦ РАН, Уфа, 2002. С. 309
30. С.В.Курмаз, Е.О.Перепелицина, М.Л.Бубнова, В.П.Рошупкин. *Высокомол. соединения*, **45A**, 373 (2003)
31. Л.Манделькern. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва; Ленинград, 1966
32. Т.Э.Липатова, С.А.Зубко. *Высокомол. соединения*, **12A**, 1555 (1970)
33. В.П.Рошупкин, В.В.Кочервинский, З.А.Карапетян, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **13Б**, 317 (1971)
34. С.М.Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров*. Наука, Москва, 1998
35. А.В.Котова, В.М.Ланцов, Л.А.Абдрахманова, С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения*, **29A**, 1761 (1987)
36. В.В.Кочервинский, З.А.Карапетян, В.П.Рошупкин, Б.Р.Смирнов, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **17A**, 2425 (1975)
37. Т.Д.Муравлева. *Высокомол. соединения*, **24Б**, 163 (1982)
38. P.Flory, J.Rener. *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943)
39. K.Dusek. In *Polymer Networks*. Plenum, New York; London, 1971. P. 245
40. K.S.Anseth, C.N.Bowman. *J. Polym. Sci., Part B*, **33**, 1769 (1995)
41. В.М.Лагунов, М.П.Березин, И.В.Голиков, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **27A**, 2056 (1985)
42. H.S.Naas. *J. Polym. Sci.*, **39**, 493 (1959)
43. В.П.Рошупкин, Б.В.Озерковский, О.С.Рошупкина, Г.В.Королев. *Докл. АН СССР*, **229**, 145 (1976)
44. В.П.Рошупкин, У.Г.Гафуров. *Докл. АН СССР*, **235**, 869 (1977)
45. С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. *Структурно-кинетические аспекты трехмерной радикальной сополимеризации олигодиметакрилатов. (Препринт)*. ИПХФ, Черноголовка, 1997. С. 23
46. H.Kloosterboer, F.Towslager. In *Programme Booklet of 12th Polymer Networks Group Conference*. Prague, 1994. P. 33
47. L.H.Sperling, V.Mishra. *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 197 (1995)
48. K.Deen, W.D.Cook, L.Rey, J.Galy, H.Sautereau. *Macromolecules*, **34**, 6623 (2001)
49. В.А.Мягченков, С.Я.Френкель. *Композиционная неоднородность сополимеров*. Химия, Ленинград, 1987
50. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. *Новые подходы к исследованию трехмерной радикальной сополимеризации олигодиметакрилатов. Материалы VIII междунар. конф. «Олигомеры-2002». (Препринт)*. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2002
51. R.Mao, Y.Liu, M.B.Haglin, P.A.Holmes. *Macromolecules*, **28**, 6739 (1995)
52. D.T.Landin, C.W.Macosko. *Macromolecules*, **21**, 846 (1988)
53. J.Baselga, M.A.Llorente, J.L.Nieto, I.Hernandes-Fuentes, I.F.Pierola. *Eur. Polym. J.*, **24**, 161 (1988)
54. S.Mallam, F.Horkey, A.M.Hecht, E.Ggeissler. *Macromolecules*, **22**, 3356 (1989)
55. M.Shibayama, T.Norisuye, S.Nomura. *Macromolecules*, **29**, 8746 (1996)
56. H.Aoki, S.Tanaka, S.Ito, M.Yamamoto. *Macromolecules*, **33**, 9650 (2000)
57. В.П.Рошупкин, В.В.Кочервинский, О.Г.Сельская, Г.В.Королев. *Высокомол. соединения*, **13Б**, 497 (1971)
58. H.Lu, L.G.Lovell, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **34**, 8021 (2001)
59. J.K.Glatz-Reichenbach, L.J.Sorriero, J.J.Fitzgerald. *Macromolecules*, **27**, 1338 (1994)
60. Х.Савада. *Термодинамика полимеризации*. Химия, Москва, 1984
61. Б.С.Селенова, Г.И.Джардималиева, М.В.Цикалова, С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин, И.Я.Литвин, А.Д.Помогайло, М.Е.Вольпин. *Изв. АН, Сер. хим.*, 500 (1993)
62. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем*. Изд-во Унипресс, Казань, 1999. С. 38
63. Т.В.Белопольская. *Высокомол. соединения*, **14A**, 640 (1972)
64. P.Schmidt, D.Schneider, S.Dirlikov, M.Mihailov. *Eur. Polym. J.*, **11**, 229 (1975)
65. Б.В.Озерковский, В.П.Рошупкин. *Докл. АН СССР*, **248**, 657 (1979)
66. Б.П.Штаркман, Н.Ю.Авербах, И.М.Монич, С.А.Аржаков. *Высокомол. соединения*, **19A**, 545 (1977)
67. Г.М.Чпляхян, А.Ж.Барсегян, В.П.Рошупкин. *Ученые записки Ереванского госуниверситета*, 85 (1980)
68. J.Kloosterboer, G.Lijten, H.Boots. *Macromol., Chem. Makromol. Symp.*, **24**, 223 (1989)
69. K.S.Anseth, C.N.Bowman, N.A.Peppas. *J. Polym. Sci., Part A*, **32**, 139 (1994)
70. J.Jakubiak, L.A.Linden. *Polimery*, **46**, 522 (2001)
71. L.A.Linden, J.Jakubiak. *Polimery*, **46**, 590 (2001)
72. M.Wen, L.E.Scriven, A.V.McCormick. *Macromolecules*, **35**, 112 (2002)
73. Т.Г.Чмыхова, И.И.Никифорова, Е.Ф.Самарина, Б.И.Штаркман, Э.Г.Померанцева, Л.М.Терман. *Высокомол. соединения*, **23A**, 2444 (1981)
74. S.V.Kurmas, V.P.Grachev, V.P.Roshchupkin. In *Programme and Abstracts of Conference Networks 91 on Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties*. Moscow, 1991. P. 13
75. З.Г.Алиев, Т.К.Гончаров, В.П.Грачев, С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. *Коорд. химия*, **17**, 1101 (1991)
76. И.В.Голиков, В.А.Семянников, М.М.Могилович. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 304 (1985)
77. В.А.Семянников, О.В.Фуфарева, И.В.Голиков. В кн. *Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по проблемам химии и технологии прогрессивных лакокрасочных материалов*. Ярославль, 1985. С. 78.
78. M.Y.Bailey, P.Y.Chen, W.B.Chiao, T.Endo. In *Contemporary Topics in Polymer Science. Vol. 3*. Plenum, New York, 1979. P. 29
79. Ю.М.Сивергин, Р.Я.Перникис, С.М.Киреева. *Поликарбонат(мет)акрилаты*. Зинатне, Рига, 1988
80. Б.М.Зуев, О.С.Архиреев, Ф.П.Филиппова, Э.Ф.Губанов. *Высокомол. соединения*, **35A**, 669 (1993)
81. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомол. соединения*, **43A**, 784 (2001)
82. S.I.Kuchanov, M.Y.Gelfer. *JMS-Pure Appl. Chem.*, **30A**, 571 (1993)
83. С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин, И.С.Кочнева. *Пластмассы*, (3), 34 (2002)
84. C.Decker. *Polym. Int.*, **45**, 133 (1998)
85. J.E.Dietz, B.J.Elliot, N.A.Peppas. *Macromolecules*, **28**, 5163 (1995)
86. T.E.Long, H.Y.Liu, B.A.Schell, D.M.Teegarden, D.S.Uerz. *Macromolecules*, **26**, 6237 (1993)
87. В.П.Рошупкин, С.В.Курмаз. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Т. 2*. ИФМК УНЦ РАН, Уфа, 2002. С. 110
88. S.J.Martin, V.J.McBrierty, D.C.Douglass. *Macromolecules*, **34**, 8934 (2001)
89. M.R.Aguilar, A.Gallardo, M.Fernandez, J.Roman. *Macromolecules*, **35**, 2036 (2002)
90. Н.Н.Волкова, А.И.Сосиков, М.П.Березин, Г.В.Королев, Л.Н.Ерофеев, Л.П.Смирнов. *Высокомол. соединения*, **30A**, 2133 (1988)

91. С.М.Усманов, Ю.М.Сивергин, Ю.Б.Монаков. *Высокомолекулярные соединения*, **41A**, 474 (1999)
92. Г.В.Королев, М.М.Могилевич, И.В.Голиков. *Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства*. Химия, Москва, 1995
93. G.Williams, I.K.Smith, G.A.Aldrige. *Macromolecules*, **34**, 7197 (2001)
94. G.Williams, I.K.Smith, P.A.Holmes, S.J.Varma. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **11**, A57 (1999)
95. I.K.Partridge, G.M.Maiatros. *High Perform. Polym.*, **8**, 1 (1996)
96. S.Andjelic, J.Mijovic. *Macromolecules*, **31**, 2872 (1998)
97. В.В.Кочервинский, Ю.В.Зеленев. *Высокомолекулярные соединения*, **17A**, 2475 (1975)
98. Б.В.Озеровский, Г.М.Чплахян, В.П.Рошупкин. *Ученые записки Ереванского государственного университета*, 82 (1974)
99. T.L.Thomas, A.K.Mishra. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1805 (2002)
100. C.Peinado, A.Alonso, E.F.Salvador, J. Baselga, F.C.Catalina. *Polymer*, **43**, 5355 (2002)
101. O.Pekcan, Y.Yilmaz, O.Okay. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2279 (1996)
102. O.Pekcan, Y.Yilmaz, O.Okay. *Polymer*, **37**, 2049 (1996)
103. O.Pekcan, Y.Yilmaz, O.Okay. *Chem. Phys. Lett.*, **229**, 537 (1994)
104. O.Okay. *Polymer*, **35**, 796 (1994)
105. O.Okay, H.J.Naghash. *Polym. Bull.*, **33**, 665 (1995)
106. D.Stauffer, A.Coniglio, M.Adam. *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982)
107. W.F.Jager, B.Norder. *Macromolecules*, **33**, 8576 (2000)
108. A.Matsumoto, E.Nishi, M.Oiwa, J.Ikeda. *Eur. Polym. J.*, **27**, 1417 (1991)
109. A.Matsumoto, S.Asai, S.Shimizu, H.Aota. *Eur. Polym. J.*, **38**, 863 (2002)
110. A.Matsumoto, S.Asai, H.Aota. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2735 (2000)
111. A.Matsumoto, H.Ishido, K.Urushido, M.Oiwa. *J. Polym. Sci., Part A*, **20**, 3207 (1982)
112. A.Matsumoto, A.Ueda, H.Aota, J.Ikeda. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1777 (2002)
113. A.Matsumoto, A.Ueda, H.Aota, J.Ikeda. *J. Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 701, (2000)
114. J.E.Elliot, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3173 (2001)
115. M.Refojo. In *Contact Lenses. Concise Polymeric Materials Encyclopedia*. (Ed. J.Salomon). CRC Press, Boca Raton, FL, 1999. P. 303
116. B.D.Ratner, A.S.Hoffman, S.R.Hansen. *J. Polym. Sci., Part C*, **66**, 363 (1979)
117. J.E.Elliot, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **32**, 8621 (1999)
118. W.F.Funke. *Br. Polym. J.*, **21**, 107 (1989)
119. H.Chen, K.Ishizu, T.Fukutomi, T.Kakurai. *J. Polym. Sci. Part A*, **22**, 2123 (1984)
120. B.Gawdzik, M.Maciejewska. *J. Polym. Sci., Part A*, **40**, 3079 (2002)
121. D.Rabelo, F.M.Coutinho. *Polym. Bull.*, **31**, 585 (1993)
122. C.Jegat, A.Bois, M.Camps. *J. Polym. Sci., Part B*, **39**, 201 (2001)
123. M.P.Berezin, V.P.Roshchupkin, G.V.Korolev. In *Programme and Abstracts of Conference Networks 91 on Polymer Networks: Synthesis, Structure and Properties*. Moscow, 1991. P. 12
124. C.B.Bucknall, P.Davies, I.K.Partridge. *Polymer*, **26**, 109 (1985)
125. C.P.Hsu, M.Kinkelaar, P.Hu, L.J.Lee. *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1450 (1991)
126. L.Suspene, D.Forquier, Y.S.Yang. *Polymer*, **32**, 1593 (1991)
127. C.B.Bucknall, I.K.Partridge, M.J.Phillips. *Polymer*, **32**, 786 (1991)
128. B.Sun, T.L.Yu. *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 57 (1996)
129. Y.Chui, L.J.Lee. *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 257 (1995)
130. Y.Chui, L.J.Lee. *J. Polym. Sci., Part A*, **33**, 269 (1995)
131. H.J.Naghash, O.Okay. *Polym. Bull.*, **37**, 207 (1996)
132. Г.В.Королев, М.П.Березин, И.С.Кочнева, Л.И.Махонина. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Т. 1. ИФМК УНЦ РАН, Уфа, 2002. С. 256*
133. K.A.Berchtold, J.Nie, B.Hacioglu, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **34**, 5103 (2001)
134. B.Hacioglu, K.A.Berchtold, L.G.Lovell, J.Nie, C.N.Bowman. *Biomaterials*, **23**, 4057 (2001)
135. Б.Р.Смирнов, А.П.Марченко, Н.С.Ениколопов. *Докл. АН СССР*, **254**, 130 (1980)
136. В.П.Рошупкин, Б.Р.Смирнов. В кн. *IV Всесоюзная конференция по химии и применению порфиринов. (Тез. докл.)*. Ереван, 1984. С. 163
137. И.В.Голиков, В.А.Семянников, М.М.Могилевич, Б.Р.Смирнов. В кн. *IV Всесоюзная конференция по химии и применению порфиринов. (Тез. докл.)*. Ереван, 1984. С. 110
138. A.Gridnev. *J. Polym. Sci., Part A*, **38**, 1753 (2000)
139. Б.В.Озеровский, В.П.Рошупкин. *Докл. АН СССР*, **254**, 157 (1980)
140. D.M.Haddleton, D.R.Morsley, J.P.O'Donnell, S.N.Richards. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 3549 (1999)
141. A.Gridnev, S.D.Ittel. *Chem. Rev.*, **101**, 3611 (2001)
142. C.L.Moad, G. Moad, E.Rizzardo, S.H.Thang. *Macromolecules*, **29**, 7717 (1996)
143. D.M.Haddleton, D.R.Maloney, K.G.Saddaby. *Macromolecules*, **29**, 481 (1996)
144. С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин, М.Л.Бубнова, Е.О.Перепелицина. *Высокомолекулярные соединения*, **46A**, 1 (2004)
145. J.P.A.Heuts, D.J.Forster, T.P.Davis. *Macromolecules*, **32**, 3907 (1999)
146. С.В.Курмаз, В.П.Рошупкин. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем. Т. 2*. Изд-во МГТУ, Йошкар-Ола, 2001. С. 168
147. Б.Р.Смирнов, В.Д.Плотников, Б.В.Озерковский, В.П.Рошупкин, Н.С.Ениколопов. *Высокомолекулярные соединения*, **23A**, 2588 (1981)
148. J.P.A.Heuts, D.J.Forster, T.P.Davis, B.Yamada, H.Yamazoe, M.Azukizava. *Macromolecules*, **32**, 2511 (1999)
149. B.B.Wayland, L.Basiskes, S.Mukerjee, M.Wai, M.Fryd. *Macromolecules*, **30**, 8109 (1997)
150. G.E.Roberts, J.P.A.Heuts, T.P.Davis. *Macromolecules*, **33**, 7765 (2000)
151. S.V.Kurmaz, E.O.Perepelitsina, M.L.Bubnova, G.A.Estrina, V.P.Roshchupkin. *Mendeleev Commun.*, **21** (2002)
152. P.A.Costello, I.K.Martin, A.T.Slark, D.C.Sherrington, A.Titterton. *Polymer*, **43**, 245 (2002)
153. Z.Guan. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5616 (2002)
154. J.Freche, D.Tomalia. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001
155. Ю.Д.Семчиков, М.Н.Бочкарев. *Высокомолекулярные соединения*, **44C**, 2293 (2002)
156. Пат. 4608423 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 228619 (1986)
157. L.Rey, J.Duchet, J.Galy, H.Sautereau, D.Vouagner, L.Carrion. *Polymer*, **43**, 4375 (2002)
158. Г.В.Королев, Г.М.Бакова, М.П.Березин, А.П.Марченко, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения*, **45A**, 33 (2003)
159. Г.В.Королев, А.П.Марченко. *Успехи химии*, **69**, 447 (2000)
160. М.Ю.Заремский, В.Б.Голубев. *Высокомолекулярные соединения*, **43C**, 1689 (2001)
161. Q.Yu, F.Zeng, S.Zhu. *Macromolecules*, **34**, 1612 (2001)
162. T.Otsu, A.Matsumoto. *Adv. Polym. Sci.*, **136**, 75 (1998)
163. H.Fischer. *Chem. Rev.*, **101**, 3581 (2001)
164. Г.В.Королев, Т.Ф.Иржак, В.И.Иржак. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 970 (2001)
165. J.H.Ward, A.Shahar, N.A.Peppas. *Polymer*, **43**, 1745 (2002)
166. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин, Л.И.Махонина. *Высокомолекулярные соединения*, **44A**, 1484 (2002)
167. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **30**, 4268 (1997)
168. N.Ide, T.Fukuda. *Macromolecules*, **32**, 95 (1999)
169. Г.В.Королев, И.С.Кочнева, Г.М.Бакова, М.П.Березин. *Высокомолекулярные соединения*, **43A**, 784 (2001)
170. K.Matyzewski. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 769 (1996)
171. S.Sivaram. *J. Sci. Ind. Res.*, **56**, 1 (1997)
172. K.-Y.Baek, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **34**, 7629 (2001)
173. K.-Y.Baek, M.Kamigaito, M.Sawamoto. *Macromolecules*, **35**, 1493 (2002)
174. A.R.Kannurpatti, K.J.Anderson, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *J. Polym. Sci., Part B*, **35**, 2297 (1997)

175. A.R.Kannurpatti, C.N.Bowman. *Macromolecules*, **31**, 3311 (1998)
176. A.R.Kannurpatti, J.W.Anseth, C.N.Bowman. *Polymer*, **39**, 2507 (1998)
177. Г.С.Георгиев, А.М.Каплан, В.П.Зубов, В.Б.Голубев, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **14A**, 177 (1972)
178. Г.С.Георгиев, А.М.Каплан, В.П.Зубов, В.Б.Голубев, И.М.Баркалов, В.И.Гольданский, В.А.Кабанов. *Высокомол. соединения*, **41A**, 1950 (1999)

STATE-OF-THE-ART IN THE STUDIES OF THREE-DIMENSIONAL RADICAL COPOLYMERISATION

V.P.Roshchupkin, S.V.Kurmaz

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)515–5420

The state-of-the art in the studies of the three-dimensional radical copolymerisation of polyfunctional vinyl compounds with various monomers is analysed. The mechanisms of the relationship between the copolymerisation kinetics and structure-physical transformation of the reactive medium and the structure of the cross-linked polymers formed are discussed. The key role of spectroscopic monitoring techniques in the *in situ* studies of structure-kinetic relations in three-dimensional radical copolymerisation is noted. New approaches to the control of these processes based on the use of chain transfer catalysis and living radical polymerisation are considered.

Bibliography — 178 references.

Received 16th April 2003