

УДК 541.64:539.199

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И ДРУГИЕ МАТРИЧНЫЕ И ПСЕВДОМАТРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ КАК ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 1997 г. И. М. Паписов

Московский государственный автомобильно-дорожный институт
(технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 04.06.96 г.
Принята в печать 17.09.96 г.

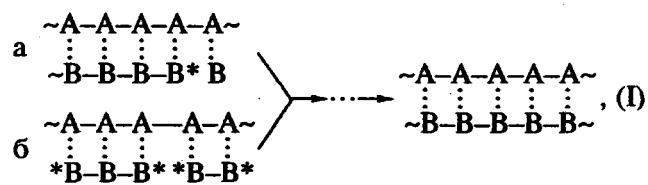
Базируясь на представлениях о механизме матричной полимеризации, предложен единый подход к описанию процессов, в которых макромолекулы контролируют формирование растущих объектов – других макромолекул или частиц новой фазы. Обобщены литературные данные, касающиеся особенностей синтеза и дизайна структур композиционных материалов – поликомплексов, поликомплексных композитов, нанокомпозитов типа полимер–частица, в процессах, контролируемых макромолекулярными матрицами и псевдоматрицами (на которых в отличие от матрицы прекращается рост объекта после его узнавания, т.е. связывания в комплекс). Особое внимание уделено рассмотрению возможностей регулирования строения дочерних цепей, состава и свойств продуктов матричной полимеризации. Приведены результаты расчетов, предсказывающие формирование в псевдоматричных процессах малых (порядка нанометра в поперечнике) частиц с очень узким распределением по размерам при весьма слабых взаимодействиях полимер–частица и показана возможность направленного варьирования размеров образующихся частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Идея матричной полимеризации была впервые выдвинута Shwarz в 1954 г. [1] после открытия генетического кода и молекулярного механизма воспроизведения живых организмов. Матричная полимеризация с самого начала рассматривалась как простейшая модель матричного синтеза, и основное внимание исследователи уделяли влиянию макромолекулярной матрицы на строение и скорость образования дочернего полимера. Результаты соответствующих исследований изложены в обзорах [2–8]. Между тем матричные процессы представляют интерес как путь синтеза композиционных материалов, в том числе таких, которые трудно или невозможно получить иным путем. В настоящей работе обобщены литературные данные, касающиеся строения, структурной организации и свойств продуктов матричной полимеризации, а также рассмотрены другие процессы, контролируемые присутствующими в реакционной среде макромолекулами. К последним можно отнести, например, образование и рост зародившей новой фазы под контролем макромолекул; в обзоре особое внимание будет уделено возможности контролируемого синтеза нанокомпозитов в такого рода процессах.

МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ: СИНТЕЗ ПОЛИКОМПЛЕКСОВ И ПОЛИКОМПЛЕКСНЫХ КОМПОЗИТОВ

Схему матричной полимеризации (а – цепная, б – конденсационная) принято изображать следующим образом:



где А – мономерное звено матрицы, а В, В* – мономерное звено и концевое звено (активный конец) дочерней цепи. Матрицей может служить как гомополимер, так и сополимер; соответственно в матричной полимеризации может участвовать более чем один мономер. Дочерняя цепь растет вдоль (следовательно, под контролем) цепи матрицы благодаря прикреплению этих цепей друг к другу кооперативной системой нековалентных (кулоновских, водородных и др.) связей между звеньями матрицы и дочерней цепи; матрицу в этом случае можно рассматривать как одномерный адсорбент. В зависимости от энергии

связей, "адсорбция" мономеров (а также олигомеров при матричной поликонденсации) может быть сильной, вплоть до образования стабильного комплекса, обратимой либо пренебрежимо слабой. Существуют и другие модели матричной полимеризации. Например, известны системы, моделирующие матричный синтез РНК в рибосомах, а также системы, в которых мономер прикреплен к матрице ковалентной связью [2, 6, 8]; эти экзотические системы в данной статье не рассматриваются.

Образование устойчивых кооперативных систем межмолекулярных нековалентных связей между матрицей и дочерней макромолекулой является общим свойством и признаком матричной полимеризации. Как следствие, матрица "работает" только однократно, поскольку связанная с образовавшейся на ней дочерней цепью или частицей, она выключается из процесса (существует прием, позволяющий использовать матрицу многократно, однако он может быть реализован только в очень специфичных условиях [7]).

В результате матричной полимеризации образуются поликомплексы, называемые также интерполимерными либо полимер-полимерными комплексами. Их строение изображено в правой части схемы I. В определенных условиях возможно получение поликомплексных композитов, включающих поликомплекс и один из его компонентов в несвязанном в комплекс состоянии. Поликомплексы достаточно устойчивы, и разделить их на полимерные компоненты можно только создав условия, при которых кооперативные системы межмолекулярных связей разрушаются [3, 9].

Очевидно, что любые факторы, влияющие на состав и строение дочерней цепи, а также строение формируемого в процессе матричной полимеризации поликомплекса, влияют на структуру и свойства конечного продукта. Анализ совершенных механизмов контроля структуры дочерних цепей, реализуемых при матричном синтезе биологических макромолекул и их синтетических аналогов, как и соответствующего огромного экспериментального материала, не является целью данной статьи. Ниже будут кратко рассмотрены только те принципы структурного матричного контроля, которые относятся к полимеризации обычных мономеров на простых синтетических макромолекулярных матрицах.

Структурный матричный контроль

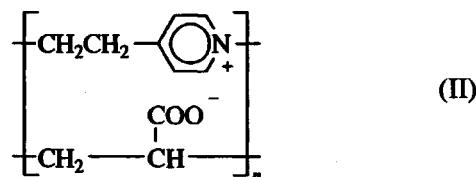
Кроме скорости образования дочернего полимера и длины его цепей (эти матричные эффекты подробно обсуждены в обзорах [2–8]), матрица может контролировать химическое строение и изомерию мономерных звеньев дочерней цепи, ее состав и последовательность звеньев. Такой кон-

троль возможен при полимеризации не только на одномерном адсорбенте – макромолекуле, но и на поверхности; например, структурный матричный контроль наблюдали при сополимеризации в присутствии полимерных волокон и пленок [10]. Структурный эффект может возникнуть по различным причинам.

Эффект окружающей среды. В простейшем случае макромолекула матрицы, удерживая растущую дочернюю цепь, является микрореактором, т.е. создает вокруг активного центра определенную среду. Проявления этого эффекта следует ожидать в первую очередь при достаточно слабом взаимодействии матрицы и дочерней цепи, когда велика вероятность нахождения конца растущей цепи в несвязанном состоянии с матрицей. Например, при матричной полимеризации метакриловой кислоты (МАК) на ПЭГ в воде [11] и бензоле [12] образуется ПМАК одной и той же микроструктуры, причем такой, какая характерна для полимера, образующегося в полярном растворителе (например, метаноле).

Известен случай, когда создаваемое матрицей микроокружение препятствует проявлению матричного эффекта. Этот случай будет рассмотрен ниже.

Активация мономера. Примером матричной полимеризации предварительно активированного матрицей мономера может служить открытая Каргиным, Кабановым с соавторами спонтанная полимеризация 4-винилпиридина на различных поликислотах [13–15]. В работах [16–18] было показано, что дочерние цепи растут в результате активации (протонизации) связанного с матрицей мономера и последующей поликонденсации; продуктом реакции является полиэлектролитный комплекс матрицы-поликислоты и поли-4-пиридинийдиэтилена (ионена)

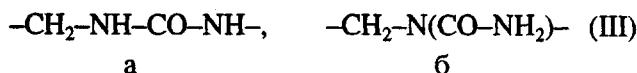


В этой полимеризации принимают участие только связанные с матрицей мономерные молекулы [18–20].

Взаимная ориентация мономеров и других структурных единиц, участвующих в актах роста. Если матрица способна ориентировать надлежащим образом относительно друг друга мономер и активный центр при цепной полимеризации либо мономеры и(или) концы растущих цепочек при поликонденсации, то это может отразиться на химическом строении либо изомерии мономерных звеньев дочерней цепи.

По-видимому, именно такая предварительная ориентация ответственна за увеличение степени синдиотактичности ПММА, образующегося при радикальной полимеризации ММА в присутствии изо-ПММА в ДМФА [4, 21–23]. Продуктом матричной полимеризации в данном случае является стереокомплекс изо- и синдиотактических ПММА.

Образование звеньев необычного строения наблюдали при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на ПАК в кислых водных средах [24–26]. Продукт поликонденсации в отсутствие матрицы состоит преимущественно из звеньев Ша, тогда как на матрице при определенных условиях может быть получен полимер, цепи которого содержат значительную долю звеньев Шб:



Вероятно, амидные группы мочевины и такие же группы на концах растущих цепочек, связанные с карбоксильными группами матрицы водородными или солеподобными связями, не могут принимать участия в актах роста из-за стерических затруднений [25] (способность мочевины образовывать солеподобные связи с карбоксильными группами известна [27]).

Роль молекулярного узнавания в формировании продуктов матричной полимеризации

Взаимное узнавание матрицы и растущей цепи. Если межмолекулярные нековалентные связи между звеньями матрицы и растущей цепи достаточно слабы, то матрица способна относительно прочно связать в комплекс растущую цепь только после того, как длина последней превысит некоторую “критическую” величину [11, 28, 29]. Это связано с экспоненциальной зависимостью константы равновесия K_n обратимой реакции

Полимер + Олигомер \rightleftharpoons Поликомплекс (IV) от степени полимеризации n наиболее короткоцепочного полимерного реагента, условно называемого олигомером (в нашем случае это растущая цепь):

$$K_n = K_1^n, \quad (1)$$

где K_1 является эффективной константой устойчивости межмолекулярной связи A...B и зависит от ее энергии ΔG_1 [3, 30]

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1/RT) \quad (2)$$

Энергия ΔG_1 является усредненной суммарной величиной из-за того, что, во-первых, структуры поликомплексов как правило неидеальны, и, во-вторых, в энергию стабилизации комплекса значительный, а иногда и определяющий вклад вносят

другие (например, объемные) взаимодействия [3, 7]. Из уравнений (1) и (2) следует, что даже при весьма слабых взаимодействиях между звеньями в некотором интервале n (“критическая” длина) величина K_n станет настолько большой, что произойдет взаимное молекулярное узнавание, т.е. практически необратимое связывание матрицы (“полимер”) и растущей цепи (“олигомер”) в поликомплексе [3, 7]. При этом, чем больше величина K_1 , т.е. чем больше абсолютное значение ΔG_1 , тем при меньшей степени полимеризации дочерней цепи произойдет узнавание. Даже при весьма слабых связях, соответствующих значениям $-\Delta G_1$ до 1000 Дж/осново-молъ, “критическая” длина может оказаться очень небольшой. Для образования относительно устойчивого поликомплекса за счет межмолекулярных водородных связей либо электростатических взаимодействий достаточно степени полимеризации до нескольких десятков, а иногда и менее десяти [3, 11]; например, при матричной полимеризации МАК в присутствии матрицы – ПЭГ узнавание происходит при длине растущих цепей в 10–15 звеньев [29]. Очевидно также, что короткие цепи матрицы не могут контролировать рост дочерних цепей, поскольку неспособны образовать с ними устойчивый поликомплекс [11, 28].

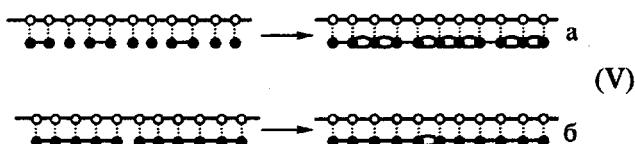
Узнавание и структура дочерних цепей. Итак, взаимное молекулярное узнавание матрицы и растущей цепи (либо ее фрагментов при конденсационной полимеризации) – необходимая стадия матричной полимеризации, так как до момента узнавания матрица не контролирует рост цепи; редким исключением из этого правила являются системы, в которых мономерные молекулы достаточно прочно связаны с матрицей, образуя “заготовку” будущей дочерней цепи [31, 32].

Если матрица контролирует строение растущей на ней цепи, то каждая дочерняя цепь состоит как минимум из двух блоков: фрагмента, образовавшегося до момента узнавания, и фрагмента, выросшего после узнавания под контролем матрицы [7]. По-видимому, нечто похожее наблюдалось Каргиной с соавторами [32] при матричной сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина и акриловой кислоты на полифосфате натрия. Если инициирование происходит непосредственно на матрице, связанной в комплекс с противоположно заряженным 2-метил-5-винилпиридином, то полимеризуется только этот мономер, а заряженная одноименно с матрицей акриловая кислота практически не участвует в реакции. Если же инициатор находится в растворе, то выросший до узнавания матрицы фрагмент содержит оба типа мономерных звеньев, что отражается на составе продукта матричной полимеризации. Чередующиеся блоки может быть и больше, если дочерняя цепь, достигнув в процессе роста конца цепи матрицы, способна расти дальше; длина дочерней

цепи в этом случае окажется больше длины матрицы, что иногда наблюдается на опыте [11, 28].

Известен случай, когда после узнавания матрица создает вблизи активного центра такое локальное окружение, что структура продолжающего расти фрагмента не позволяет ему образовать поликомплекс с матрицей. При анионной полимеризации стереоструктура растущих цепей ПММА зависит от полярности растворителя: в неполярных средах образуется изотактический, а в полярных – синдиотактический полимер [33]. При анионной полимеризации MMA в бензоле в присутствии *синдио*-ПММА короткие свободно-растущие цепи ПММА имеют изотактическую конфигурацию. Достигнув “критической” степени полимеризации, они образуют стереокомплекс с матрицей. Активный центр, попав в полярное окружение *синдио*-ПММА, продолжает присоединять мономер, однако при этом растет синдиотактический блок, который с матрицей взаимодействовать не способен. По мере роста он удаляется от матрицы, снова попадает в неполярное окружение, снова начинает расти изотактический блок, который снова узнает матрицу и т.д. В результате образуется стереоблок-полимер [34].

Если при матричной поликонденсации направление элементарного акта роста зависит от того, происходит он под контролем матрицы или нет, то строение дочерней цепи может оказаться зависимым от длины способных узнать матрицу олигомеров [7, 24, 25]. Ниже на схеме приведены случаи, соответствующие сильному (Va) и слабому (Vb) связыванию мономера и растущих олигомеров с матрицей:



Связи, образующиеся до узнавания, т.е. без контроля со стороны матрицы, обозначены жирными, а связи, образующиеся под ее контролем – тонкими двойными линиями. Доля последних тем выше, чем короче узнающие матрицу олигомеры. Если матрицу способны узнавать лишь достаточно длинные растущие цепочки, контроль практически отсутствует и структуры образующихся при обычной и матричной поликонденсации полимеров не отличаются друг от друга. Иными словами, чем сильнее межмолекулярное взаимодействие, тем строже матрица контролирует строение дочернего полимера, а наиболее строгий контроль реализуется при достаточно сильном комплексообразовании мономера (или мономеров) с матрицей. “Критическая” длина растущих цепочек связана с устойчивостью поликомплекса и зависит от условий проведения реакции – реакционной среды, температуры; поэтому, варьируя условия,

можно направленно менять структуру дочерних цепей и, следовательно, структуру и свойства конечного продукта.

Все эти явления, связанные с молекулярным узнаванием, наблюдали при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида на ПАК в водных средах [24–26, 35]. Образующийся в результате этой реакции поликомплекс устойчив в кислой области pH и распадается при степенях ионизации ПАК выше 0.35–0.4 [25, 26]. При pH < 3.6, т.е. в условиях, когда этот поликомплекс максимально устойчив, дочерние цепи мочевино-формальдегидного полимера (ПМФ) содержат значительную фракцию “необычных” звеньев, строение которых показано на схеме Шб. По мере повышения pH устойчивость поликомплекса уменьшается и матрицу способны узнавать все более и более длинные олигомеры. Это приводит к снижению содержания “необычных” звеньев. При pH > 4.0 дочерние цепи состоят уже только из звеньев “нормального” строения (схема Ша). Анализ на моделях Стюарта показал, что цепи ПМФ, построенные из звеньев типа Шб, характеризуются значительно лучшим структурным соответствием матрице ПАК, чем цепи, построенные из звеньев типа Ша [24].

Структура ПМФ, как будет показано ниже, заметно влияет на свойства поликомплексов.

Узнавание и дизайн молекулярных структур при трехмерной полимеризации. Реализация схемы Va может иметь еще одно серьезное следствие. Если при свободном росте полимерные цепи проявляют склонность к внутри- и межмолекулярному сшиванию, в результате чего образуется сшитый нерастворимый продукт, то получить из него поликомплекс невозможно. В лучшем случае для его получения можно использовать растворимые циклосодержащие олигомеры или относительно устойчивые дисперсии из малых частиц сшитого полимера. Например, можно получить поликомплекс мочевино-формальдегидной смолы с ПАК [24] или комплексы золей поликремниевой кислоты (ПКК) с поликатионами [36] или ПЭГ и другими неионогенными полимерами [37].

Введение макромолекулярных матриц в реакционную систему на стадии синтеза таких полимеров позволяет (по крайней мере теоретически) использовать явление узнавания для создания весьма своеобразных структур. Способность к узнаванию макромолекулярных матриц должны проявлять не только растущие цепи, но и частицы, достигшие определенного “критического” размера [38–41]. Поэтому, если расположенные на матрице соседние частицы остаются способными расти за счет взаимодействия друг с другом, то не исключено образование поликомплекса линейной матрицы со структурами, напоминающими нити из бусин (рис. 1а). На формирование подобных

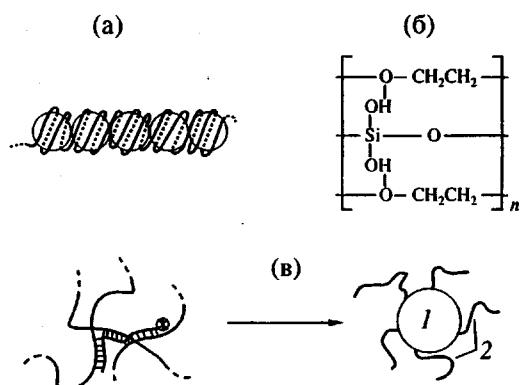


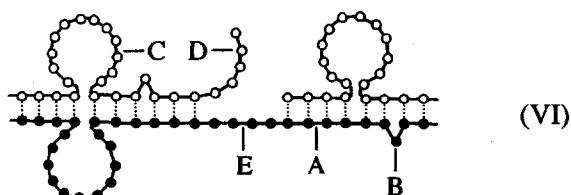
Рис. 1. Структуры, формирующиеся при матричной поликонденсации кремниевой кислоты. а – бусиноподобная структура, образующаяся при узнавании матрицей частиц ПКК [42]; б – стехиометрический поликомплекс ПЭГ и линейной ПКК, образующийся в разбавленных растворах матрицы-ПЭГ при узнавании мономеров и коротких олигомеров [41, 43]; в – схема образования композита, состоящего из поликомплекса (1) и свободных фрагментов цепей матрицы (2) при концентрации матрицы выше кроссовера.

структур в водных средах при поликонденсации кремнекислоты в присутствии матрицы поли-*N*-этил-4-винилпиридиний бромида указывается в работе [42].

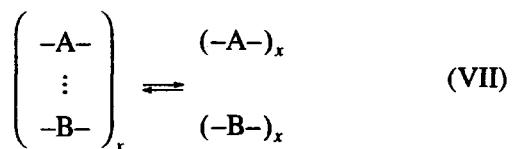
Даже при весьма слабых взаимодействиях матрицы с поверхностью частиц “критический” размер этих “бусин” может составлять порядка нанометра, причем теоретически этот размер, как и “критический” размер растущих цепей, легко изменить, варьируя температуру (если тепловой эффект комплексообразования не равен нулю) либо состав реакционной среды. В условиях, когда межмолекулярные взаимодействия достаточно сильны для узнавания матрицы короткими олигомерами или мономером, возможно образование линейных дочерних цепей (рис. 1б) [43].

О двутяжной структуре поликомплексов – продуктах матричной полимеризации

Структура поликомплексов, образующихся при смешении макромолекулярных компонентов в общем растворителе, как правило, неидеальна, и кроме двутяжных фрагментов А содержит разного рода дефекты: свободные звенья В, петли С, концы цепей D, линейные свободные фрагменты Е:

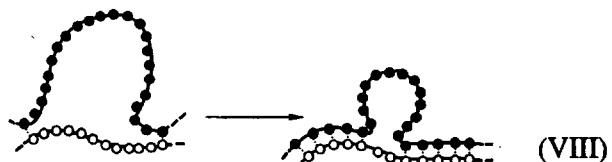


(Существуют поликомплексы с числом тяжей и больше двух, но это дела не меняет.) Дефекты могут быть равновесными или неравновесными. Равновесные дефекты образуются благодаря обратимой ассоциации – диссоциации на уровне сегментов цепей в самом комплексе [3, 9]



или в том случае, если в состоянии, соответствующем минимуму свободной энергии, мономерные звенья макромолекулярных компонентов не могут образовать межмолекулярные связи по стерическим причинам.

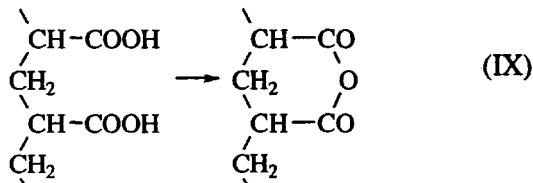
Неравновесные дефекты могут оказаться “заморожены” в структуре поликомплекса в процессе его образования из-за возможности одновременного инициирования комплексообразования в нескольких точках соприкосновения макромолекуларных клубков (схема VIII) и прогрессивного уменьшения макромолекулярной подвижности цепей компонентов поликомплекса по мере увеличения доли жестких двутяжных участков [7, 44]. Достижению равновесных структур может препятствовать компактизация клубков поликомплекса вследствие его плохой растворимости. В этом случае минимум свободной энергии не может быть достигнут, хотя в термодинамических расчетах сформированные структуры можно считать квазиравновесными из-за их устойчивости во времени:



Равновесные дефекты неизбежно возникнут и в поликомплексе, полученном в результате матричной полимеризации. Что касается неравновесных дефектов, то вероятность их возникновения при матричной полимеризации мала в силу особенности развития двутяжной структуры, когда элементарный акт образования поликомплекса совпадает с элементарным актом роста дочерней цепи [7, 44] (схема I).

Например, поликомплексы, полученные матричной полимеризацией АК либо МАК на поли-*N*-винилпирролидоне (ПВП), содержат заметно меньше таких дефектов как не связанные в комплекс петли, чем аналогичные поликомплексы, но приготовленные смешением заранее синтезированных ПАК либо ПМАК с ПВП в том же растворителе (воде [45]) (рис. 2). Относительное содержание свободных петель, образуемых цепями

в поликомплексах, полученных разными путями, можно определить, используя термическую реакцию дегидратации в ПАК и ПМАК с образованием циклических ангидридных групп (схема IX), которая протекает только в протяженных свободных участках этих полимеров, например, в петлях (схема VII) [46, 47]



Показательно, что доля петель в матричном поликомплексе после его диссоциации на макромолекулярные компоненты и последующей реконструкции (это достигалось подщелачиванием растворов поликомплекса до pH 8 с последующим подкислением до pH 2.5) оказалась в точности равной доле петель в поликомплексе, полученном смешением полимеров [45] (рис. 2).

Равновесная ассоциация – диссоциация в структуре комплекса (схема VII) наиболее вероятна на конце растущей цепи, особенно при достаточно слабых межмолекулярных взаимодействиях. Роль этого равновесия в ухудшении контроля структуры растущей на матрице дочерней цепи исследована экспериментально и теоретически Polowinski [48, 49]. При сильных взаимодействиях, когда комплексы матрицы даже с мономером достаточно устойчивы, при матричной полимеризации могут формироваться поликомплексы с очень совершенной структурой. Например, кристаллические поликомплексы получили Кабанов с соавторами при матричной полимеризации 4-винилпиридина на полифосфатах [50] и изотактической ПАК [51] и Блюмштейн с соавторами при матричной полимеризации винилсульфоновой кислоты на ионенах [52, 53].

Продукты матричной полимеризации – поликомплексы и поликомплексные композиты

Как отмечалось выше, обычный путь получения поликомплексов – смешение готовых полимерных компонентов в общем растворителе. Они характеризуются, как правило, определенным составом при взаимном насыщении компонентов, а физические и химические свойства поликомплексов существенно отличаются от свойств полимеров, из которых они состоят. Кооперативные системы межмолекулярных связей обуславливают высокую устойчивость поликомплексов даже в разбавленных растворах, однако при определенных условиях (температура, реакционная среда) их можно частично или полностью разрушить. Получение, свойства и области применения поликомплексов подробно описаны в обзорах и монографиях [3–9, 19, 44, 54–56].

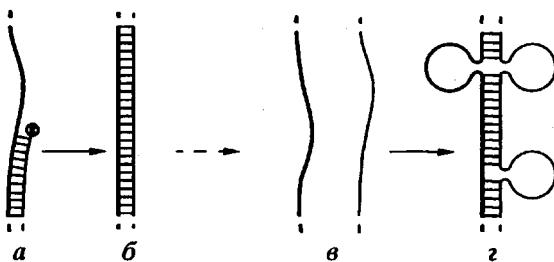


Рис. 2. Схема, показывающая различия в степени дефектности двухтижных структур поликомплексов из одних и тех же полимеров, полученных в результате матричной полимеризации и смешения готовых полимерных компонентов. *a* – рост цепи в процессе матричной полимеризации; *b* – поликомплекс, образовавшийся при матричной полимеризации; *в* – раствор смеси матрицы и дочернего полимера после диссоциации матричного поликомплекса в подходящих условиях или смесь полученных независимо полимеров того же строения; *г* – поликомплекс, образующийся при смешении полимеров (в том числе из предварительно разрушенного матричного поликомплекса).

Практически любой поликомплекс, образующийся при смешении готовых полимерных компонентов, может быть получен и матричной полимеризацией. Однако, как метод синтеза поликомплексов матричная полимеризация характеризуется рядом преимуществ, а именно: сокращением числа стадий синтеза; возможностью синтеза более упорядоченных двухтижных структур; возможностью варьирования строения дочернего полимера и, следовательно, структуры и свойств поликомплексов путем варьирования условий проведения синтеза; возможностью синтеза таких поликомплексов и композитов, которые трудно или невозможно получить смешением готовых полимеров; возможностью изменения структурной организации полимера на стадии его синтеза путем введения в реакционную систему очень небольших количеств матрицы.

Первое из перечисленных преимуществ не нуждается в комментариях. Возможности использования остальных обсуждаются ниже.

Матричная полимеризация как уникальный метод синтеза поликомплексов и поликомплексных композитов. При полимеризации полифункциональных мономеров часто образуются сшитые нерастворимые продукты. Матричная полимеризация таких мономеров или полученных из них растворимых олигомеров является единственным возможным способом получения поликомплексов на основе соответствующего высокомолекулярного полимера.

Например, весьма привлекательными для использования в качестве компонентов поликомплексов являются такие дешевые полимеры как

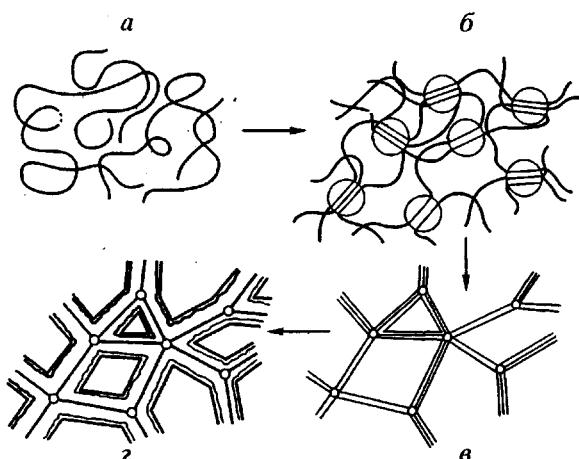


Рис. 3. Схема формирования продуктов при матричной поликонденсации мочевины и формальдегида в присутствии ПАК [26]: а – умеренно концентрированный раствор матрицы (мономеры на схеме не показаны); б – гелеобразование (композит, включающий поликомплекс и избыток матрицы ПАК); в – стехиометрический поликомплекс ПМФ–ПАК; г – композит, включающий поликомплекс и избыток ПМФ.

ПМФ и ПКК. Оба полимера нерастворимы, поэтому единственным способом их включения в поликомплекс является матричная конденсационная полимеризация мономеров либо растворимых олигомеров на подходящих макромолекулярных матрицах.

Поликомплекс ПМФ и ПАК состава 1 : 1 (в расчете на мономерные звенья), а также композиты, включающие этот поликомплекс и избыток одного или другого полимерного компонента, были получены впервые матричной полимеризацией мочевины и формальдегида на ПАК в водном растворе [35]. Схема процесса формирования продукта представлена на рис. 3. Согласно работам [25, 26], в исходном растворе матрицы и мономеров (рис. 3а) (показан только полимер–матрица), на первом этапе формируется гель, представляющий собой набухший в воде композит; последний состоит из образующегося в процессе матричной реакции поликомплекса ПМФ–ПАК и избытка ПАК, рис. 3б. По мере развития реакции композит обогащается поликомплексом, и при исчерпании свободной матрицы в реакционной системе остается только набухший в воде поликомплекс (рис. 3в). Далее поликонденсация продолжается, но уже не под контролем матрицы, и формируется композит, состоящий из поликомплекса и ПМФ (рис. 3г).

Состав конечного продукта матричной реакции зависит от того, на какой стадии остановлен процесс, т.е. от исходного соотношения матрицы и мономеров в реакционной системе. Выше отмечалось, что строение дочерних цепей ПМФ, а значит, и структура поликомплекса зависит от pH ре-

акционной среды. Отсюда становится понятным, какое разнообразие композиционных материалов можно получить матричной полимеризацией из одних и тех же полимеров, просто варьируя состав реакционной среды и исходное соотношение мономера и матрицы.

Композиты, состоящие из поликомплекса ПМФ–ПАК и избытка матрицы–ПАК, представляют собой гидрогели, способные поглощать до 1000 объемов воды на один объем сухого композита.

Высущенный поликомплекс ПМФ–ПАК в чистом виде прозрачен, достаточно прочен (до 1000 кг/см²) и способен к вынужденно-эластической деформации [25, 35]. Он хорошо набухает в воде, причем кинетика и предельная степень набухания, а также вид кривых потенциометрического титрования гидрогелей существенно зависят от того, какова структура дочерних цепей (схема III), т.е. от условий проведения матричной реакции [25, 26].

Композиты, содержащие небольшой (двух-трехкратный) избыток ПМФ, представляют собой гидрофильные хрупкие стекла. При большом избытке мономера относительно матрицы в исходной системе продукты реакции представляют собой ПМФ, модифицированный поликомплексом. Даже при ничтожном содержании в таких композитах поликомплекс настолько сильно влияет на структурную организацию ПМФ, что прочность, водо- и морозостойкость этого полимера значительно превосходят аналогичные характеристики материала, полученного в отсутствие матрицы. Изменение структурной организации выражается в формировании фибриллярной структуры ПМФ в присутствии матрицы, тогда как без матрицы в тех же условиях образуются агрегаты из тонких лепестков полимера [25, 35]. По-видимому, нерастворимый ПМФ, осаждаясь на тяжах поликомплекса, копирует морфологическую картину, созданную этими тяжами в геле, образовавшемся на начальной (матричной) стадии процесса.

Набор разных композитов может быть получен и в процесс матричной конденсационной полимеризации кремниевой кислоты. В работах [41, 43] сообщается о синтезе поликомплекса преимущественно линейной ПКК и макромолекулярной матрицы при гидролизе кремнийорганического соединения в бензole в присутствии ПЭГ и других полимеров, мономерные звенья которых способны к образованию водородных связей с силанольными группами ПКК. В зависимости от исходного соотношения компонентов и концентрации матрицы (точнее от того, выше или ниже кроссовера эта концентрация) могут быть получены стехиометрический поликомплекс или композиты, содержащие поликомплекс или композиты, содержащие поликомплекс и избыток ПКК или матрицы.

В разбавленных растворах матрицы образуется поликомплекс, в котором на одно звено ПКК приходится два звена ПЭГ (рис. 1б). Отделить матрицу от дочернего полимера многократным промыванием стехиометрического поликомплекса в бензole невозможно, хотя модельные комплексы, полученные смешением ПЭГ с дисперсией предварительно полученной ПКК, легко разделяются на компоненты. Данные по термодеструкции указывают, что связанные в комплекс фрагменты цепей ПЭГ "вмурованы" в частицы поликомплекса.

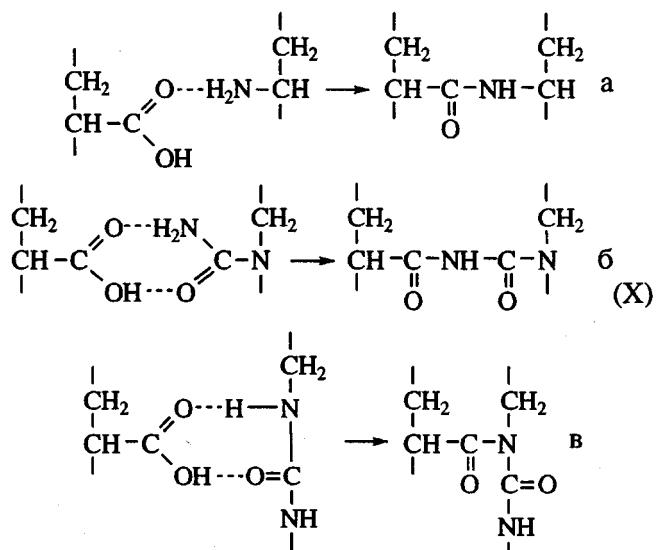
В полуразбавленных растворах матрицы образуется композит, содержащий избыток матрицы; частицы этого композита имеют мицеллоподобное строение. Фрагменты одной и той же цепи матрицы входят либо в ядро из поликомплекса (который не растворим в бензоле), либо свободны (рис. 1в). Эти свободные фрагменты, находясь на поверхности ядра, способны кристаллизоваться и обеспечивают набухание и даже растворимость композита в бензоле. Из-за такой структуры частиц разделить композит на поликомплекс и свободную матрицу не удается.

Выше отмечалось, что при матричной поликонденсации кремниевой кислоты в водных средах можно получить поликомплекс, в которых дочерняя цепь предположительно образует структуры наподобие связанных друг с другом бусин (рис. 1а). Продукты поликонденсации кремниевой кислоты в растворах полимеров изучались разными авторами, причем полимер рассматривали не как матрицу, а как агент, влияющий на соотношение скоростей образования и роста зародышей ПКК. Например, в работе [57] методом электронной сканирующей микроскопии наблюдали значительное уменьшение зерен продукта при введении ПАК в водную среду, где происходил гидролиз кремнийорганического соединения с образованием и последующей поликонденсацией кремниевой кислоты. Не исключено, что в этом, как и во многих других случаях, имели дело с матричным процессом.

Химические реакции в поликомплексе; синтез лестничных полимеров. Возможность образования совершенных двутяжных структур приобретает особенно важное значение при химической модификации ПК. Реакционная способность мономерных звеньев макромолекулярных компонентов ПК в каждой данной реакции зависит от того, какому из структурных элементов эти звенья принадлежат: двутяжным участкам А либо дефектам в структуре типа В, С, Д или Е (схема VI). Поэтому каждая данная реакция может протекать в разных структурных элементах комплекса с различной скоростью вплоть до полного пространственного разделения некоторых реакций.

Выше отмечалось, что внутримолекулярная циклизация в связанных в поликомплексе поликарбоновых кислотах (схема IX) протекает толь-

ко в петлях. Напротив, межмолекулярные реакции с образованием ковалентных связей между цепями поликомплекса имеют место только в двутяжных участках, например реакции амидирования в комплексах поликарбоновых кислот с полиаминами [58–60] (схема Xa), реакции имидирования в комплексах тех же поликислот с полимерами, содержащими первичные или вторичные амидные группы [24, 25, 61] (схемы Xb и Xc)



Продуктами таких межмолекулярных реакций являются полимеры лестничного строения. Чем совершеннее двутяжная структура исходного поликомплекса, тем более совершенной лестничной структуры полимер может быть получен. Действительно, реакции имидирования в полученных матричной полимеризацией поликомплексах ПАК-ПМФ легко протекают при температурах около 200°C, причем в комплексе более совершенной структуры, включающем полимер Шб, реакция идет при более низкой температуре, быстрее и с количественным выходом [61, 62]. По данным ДТА, продукты такой модификации устойчивы при нагревании до 300–400°C, тогда как компоненты исходного поликомплекса практически полностью разлагаются [25, 35].

Использование матричной полимеризации для получения поликомплекса с целью их превращения в лестничные полимеры представляется весьма перспективным, учитывая многообразие структур предшественников (т.е. поликомплексов), которые могут быть синтезированы таким путем.

ПСЕВДОМАТРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ; СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ

Кооперативные системы нековалентных межмолекулярных связей типа изображенной в правой части схемы I могут возникать не только между комплементарными макромолекулами, но и между макромолекулой и поверхностью твердых частиц,

мицелл и т.п. Поэтому возможны процессы, в которых макромолекула контролирует формирование не другой макромолекулы, а какой-либо частицы; например, такое возможно при образовании новой фазы в присутствии макромолекул, способных связываться с поверхностью растущих частиц. При этом рост частиц новой фазы может происходить за счет как физической (рост кристаллов и т.п.), так и химической (например, трехмерная полимеризация) конденсации.

Если размер макромолекулы значительно пре- восходит размер частицы (т.е. при взаимном насыщении одна макромолекула может связать более одной частицы), то устойчивость их комплекса должна прогрессивно расти с увеличением размера этой частицы [7]. Предположение о том, что формирование частиц новой фазы в присутствии макромолекул также должно включать стадию узнавания, т.е. образование комплекса после того, как размер свободно растущей частицы достигнет критической величины, высказано в работах [38, 39].

После акта взаимного узнавания возможны два варианта: дальнейший рост частицы по какой-то причине прекратится либо продолжится. Если рост продолжился под контролем макромолекулы, то процесс является матричным. Примером такого процесса может служить матричная поликонденсация кремниевой кислоты в водных средах, приводящая к образованию дочерних цепей со структурой, напоминающей нити из соединенных друг с другом бусин [42] (см. выше). Формированию таких структур при конденсации ассоциированных с матрицей малых частиц должна способствовать кооперативность связывания частиц с полимерной матрицей, т.е. тенденция к образованию контактов между частицами даже при отсутствии прямого взаимодействия между ними [63].

Очевидно, что все процессы, в которых макромолекулы контролируют рост каких-либо объектов (дочерних цепей, частиц), можно объединить термином "матричные".

Если рост частицы после узнавания по какой-либо причине прекратился, то мы имеем дело с псевдоматричным процессом, в котором макромолекулярная псевдоматрица способна контролировать лишь размер формируемых в ее присутствии частиц. Прекращение роста обычно связывают с экранированием поверхности частицы полимером [64].

Оба варианта представляют интерес с точки зрения синтеза новых композиционных материалов, поскольку в том и в другом случаях узнавание способно существенно влиять на структуру и свойства конечного продукта.

Далее будут рассмотрены только псевдоматричные процессы как наиболее интересные с точ-

ки зрения синтеза наноструктурированных композиционных материалов. Следует отметить, что формирование частиц новой фазы в растворах и гелях полимеров – весьма распространенный прием, который издавна используется для получения тонких дисперсий различных материалов, например солей серебра в фотоэмulsionях, золей благородных металлов в водных растворах полимеров и т.п. [64, 65].

Узнавание и размер частиц в псевдоматричном процессе

Если размер макромолекулы значительно пре- восходит размер частицы, то константа равновесия обратимого взаимодействия

Макромолекула + Частица \rightleftharpoons Комплекс (XI)
должна зависеть от размера этих частиц как

$$K_S = K_1^S, \quad (3)$$

где S – площадь поверхности частицы (если макромолекула делает вокруг частицы одну петлю, то показатель степени у K_1 равен окружности частицы) [7].

В предположении сферической формы частиц $S = \pi D^2/4$ (D – диаметр). K_1 в уравнении (3) имеет тот же смысл, что в уравнении (1). Численное значение этой константы зависит от того, как записано уравнение (3); если его записать как

$$K_S = K_1^{D^2}, \quad (4)$$

то K_1 можно выразить через энергию взаимодействия в расчете на единицу поверхности частицы $\Delta G_{(1\text{пов})}$

$$K_1 = \exp[-(\pi/4)\Delta G_{(1\text{пов})}/RT] \quad (4a)$$

либо через среднюю энергию $\Delta G_{(1\text{зв})}$ в расчете на 1 моль мономерных звеньев псевдоматрицы

$$K_1 = \exp[-(\pi/4)a\Delta G_{(1\text{зв})}/RT], \quad (4b)$$

где a – коэффициент, равный среднему числу звеньев матрицы, приходящихся на единицу поверхности частицы в комплексе; в последнем случае энергия усредняется по всем (включая те, что входят в дефекты) звеньям фрагмента цепи, связанного с поверхностью частицы.

Взаимное узнавание макромолекулы и растущей частицы произойдет при достижении критического размера последней (не следует путать этот размер с величиной критического, т.е. термодинамически устойчивого зародыша новой фазы).

В работах [41, 66] предложены модели взаимодействия растущей частицы новой фазы с псевдоматрицей и выведены уравнения, позволяющие рассчитывать распределение частиц по размерам и средний размер частиц, образующихся в псевдоматричном процессе. Исходные предположения

для всех моделей были следующие: в комплексообразовании участвует вся поверхность частицы, а длины одной макромолекулы с избытком достаточно для экранирования этой поверхности; макромолекулы псевдоматрицы взяты в большом избытке, т.е. ее концентрацию можно считать постоянной; после взаимного узнавания псевдоматрицы и частицы рост последней прекращается.

Здесь будут приведены уравнения, полученные для модели, аналогичной модели взаимодействия "полимера" и "олигомера" [3, 30]. В этой модели макромолекула "полимера" (в нашем случае – псевдоматрицы) принимается непрерывной, т.е. состоящей из числа звеньев, равного произведению числа макромолекул на их степень полимеризации.

Согласно работе [66], зависимость вероятности $p(D)$ связывания растущей частицы при ее диаметре D с псевдоматрицей в этом случае выражается уравнением

$$p(D) = (c_0 K_1^{D^2} / (1 + c_0 K_1^{D^2})). \quad (5)$$

Здесь c_0 – концентрация псевдоматрицы, выраженная в мольных долях мономерных звеньев, а K_1 определяется уравнением (4а) или (4б). Численная функция распределения связанных с псевдоматрицей и прекративших рост частиц $n(D)$ и их средний диаметр D^2 соответственно равны

$$n(D) = \ln(1 + c_0 K_1^{D^2}) \exp\left(-\int_0^D \ln(1 + c_0 K_1^{D^2}) dD\right) \quad (6)$$

$$\overline{D^2} = -\ln c_0 / \ln K_1 \quad (7)$$

Примеры теоретически рассчитанных распределений частиц по размерам приведены на рис. 4. Как и следовало ожидать, из-за сильной зависимости вероятности взаимного узнавания псевдоматрицы и растущей частицы от размера последней уже при очень малых средних энергиях связей полимер–поверхность, соизмеримых с энергией теплового движения (для металлов, например, это доли процента от их удельной поверхностной энергии), средний размер частиц должен быть порядка нанометра; при этом даже дифференциальное численное распределение по размерам должно быть очень узким. Размер частиц зависит от факторов, влияющих на энергию взаимодействия полимер–частица (природа псевдоматрицы и формирующейся фазы, реакционная среда), температуры (если энталпия взаимодействия не равна нулю) и концентрации свободной матрицы. Очевидно, что совершенно аналогичная картина должна наблюдаться при псевдоматричной полимеризации. Если бы удалось подобрать систему, в которой рост цепи прекращался после ее ассоциации с псевдоматрицей, то это дало бы возможность синтезиро-

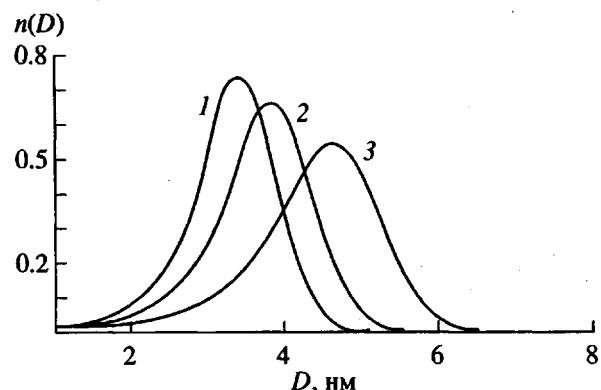


Рис. 4. Построенные по уравнению (6) дифференциальные численные распределения по размерам частиц, образующихся в псевдоматричном процессе. $-\Delta G_{(1\text{пов})} \times 10^4 = 3.5$ (1), 5.3 (2) и 7.0 Дж/м² (3). $K_1 = 1.3$ (1), 1.5 (2) и 1.7 (3). $c_0 = 0.01$ [66].

вать "псевдодочерние" полимеры с заданной длиной цепей и очень узким ММР.

Следует отметить, что при переходе к реальным системам и условиям проведения процессов возможны отклонения от теоретических зависимостей (5)–(7), которые могут быть вызваны разными причинами. Во-первых, при очень малых размерах частиц энергия взаимодействия в расчете на единицу поверхности может зависеть от радиуса кривизны, что может отразиться на точности расчета размеров частиц при разных условиях проведения процесса. Во-вторых, эта энергия может быть функцией степени заполнения псевдоматрицы частицами, или, что то же самое, функцией глубины превращения; теоретически предсказанная тенденция к образованию непрерывных последовательностей связанных с макромолекулой частиц [63] фактически означает увеличение абсолютной величины энергии взаимодействия с ростом глубины превращения и, как следствие, расширение распределения по размерам в сторону меньших размеров и уменьшение среднего размера частиц. Наконец, вероятность диссоциации образовавшегося в результате узнавания комплекса полимер–частица и продолжение роста частицы до следующего акта узнавания тем выше, чем меньше частица; это должно приводить, наоборот, к сужению распределения по размерам и увеличению среднего размера частиц по сравнению с расчетом.

Продукты некоторых псевдоматричных процессов

Основные выводы, которые следуют из теоретического анализа и являются прямым следствием кооперативности систем связей между макромолекулой и частицей – это очень малая величина

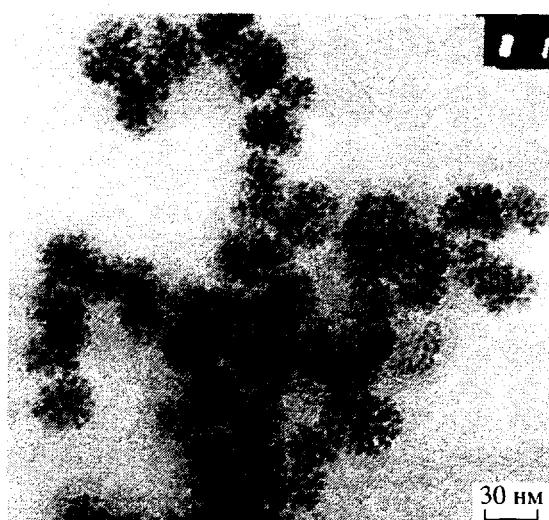


Рис. 5. Электронная микрофотография никеля, восстановленного в водном растворе ПВП [41].

энергии взаимодействия макромолекулы с поверхностью, достаточная для получения частиц размером в поперечнике порядка нанометра, и узкое распределение частиц по размерам. Уравнения позволяют оценивать термодинамические параметры взаимодействия и влияние условий проведения процесса на размеры частиц.

Опубликованные данные о восстановлении металлов в растворах полимеров и гелях позволяют сделать определенные выводы относительно верности теоретических предсказаний. Связывание полимера с частицами металлов, как полагают, может происходить за счет различных взаимодействий: дисперсионных, гидрофобных, электростатических, а также водородных и координационных связей [64]. В работе [67] высказано предположение, что гидрофобные фрагменты макромолекул взаимодействуют с гидрофобной поверхностью частиц, а принадлежащие полимерным цепям гидрофильные группы ориентированы к дисперсионной среде и обеспечивают стабильность коллоидной системы.

Образование малых частиц благородных металлов с диаметром меньше 10 нм и узким распределением по размерам при восстановлении в присутствии ПВП и поливинилового спирта в водных и водно-спиртовых растворах отмечается в работах [68, 69] как характерная особенность процесса. Аналогичный результат получен при восстановлении никеля в водных и водно-спиртовых растворах полимеров таких как ПВП (рис. 5), ПЭГ, поликариламид и других и в гидрогелях сополимеров акриламида с акриловой кислотой и поликомплекса ПМФ-ПАК [39–41].

Размер частиц восстановленного металла зависит от строения полимера и реакционной среды. Например, при восстановлении H_2PtCl_6 в водно-

этанольном растворе в присутствии желатины, ПВП и ПВС образуются коллоидные растворы с размерами частиц платины 1.6, 2.9 и 3.4 нм соответственно [64]. При восстановлении хлорида палладия в водно-спиртовых растворах ПВП получены коллоиды с размером частиц от 2.5 до 6.5 нм в диаметре в зависимости от условий восстановления (реакционной среды) [70]. При восстановлении хлорида родия в спиртовых средах в присутствии того же полимера наблюдаются аналогичные эффекты [71].

Образующиеся в псевдоматричных процессах полимер-металлические нанокомпозиты проявляют чрезвычайно высокую каталитическую активность благодаря большой удельной поверхности частиц металла [64]. Благодаря наличию полимерного экрана такие катализаторы оказываются в ряде случаев высокоселективны. Например, упомянутый выше коллоидный палладий проявляет значительно большую селективность в каталитических реакциях неполного гидрирования диенов до моноенов, чем обычный палладиевый катализатор [64]. Восстановленную в присутствии ПВП медь использовали для селективного гидролиза акрилонитрила до акриламида [64]. Дисперсия нанокомпозита, образованная при восстановлении никеля в присутствии того же полимера, на порядок более активно катализирует реакцию боргидрида натрия с водой с выделением водорода, чем дисперсия никеля, полученная в тех же условиях в отсутствие полимера; однако в реакции гидрирования α -олефинов каталитическая активность этого нанокомпозита практически равна нулю, по-видимому, из-за экранирования поверхности частиц никеля полимером [41].

Экранирование полимером поверхности частиц металла может значительно повысить его устойчивость к окислению и агрегации. Например, судя по спектрам ферромагнитного резонанса, никель в нанокомпозите с ПВП при размере частиц металла 3–5 нм в поперечнике в водных дисперсиях практически не окисляется в течение нескольких суток, а в сухом виде – более года [39, 40].

Об образовании нанокомпозитов при гидролизе тетраалкооксититана в бензольном растворе ПЭГ сообщалось в работе [38]. Композит, включающий свободные фрагменты цепей полимера и комплекс полимера и гидроксида титана, при определенных условиях получения образует прозрачные гели. Свободные фрагменты ПЭГ не могут быть отделены от комплекса экстракцией, но способны кристаллизоваться; температура плавления при этом ниже, чем у чистого полимера, и зависит от соотношения компонентов в композите. При температуре выше 160°C гидроксид титана теряет воду, и комплекс разрушается; при этом температура плавления высвободившегося ПЭГ повышается до нормальной.

Очевидно, что с помощью псевдоматричных и матричных процессов формирования новой фазы можно получать самые разнообразные наноструктурированные материалы. Как сами материалы, так и продукты их модификации могут найти применение, например, как высокоэффективные адсорбенты и катализаторы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как уже отмечалось, большинство работ по матричной полимеризации посвящено исследованию влияния матрицы на скорость формирования дочерних цепей и их структуру. Тем не менее накопленного экспериментального материала достаточно, чтобы сделать вполне определенные выводы относительно возможностей и преимуществ матричной полимеризации при синтезе нового типа композиционных материалов – поликомплексов и поликомплексных композитов.

Распространение развитых в последние 30 лет представлений о матричной полимеризации и интерполимерных взаимодействиях на процессы контролируемого макромолекулами формирования частиц новой фазы оказалось чрезвычайно плодотворным. Оно позволило не только объяснить некоторые основные особенности этих широко распространенных процессов, но и подойти к их количественному описанию и расчетам условий, необходимых для синтеза органическо-неорганических нанокомпозитов типа полимер–частица, включающих частицы заданного размера. Очевидно также, что развитая теория псевдоматричных процессов может служить инструментом для дизайна разнообразных наноструктур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwarz M. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. P. 887.
2. Кабанов В.А. // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. С. 150.
3. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
4. Challa G., Tan Y.Y. // Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 627.
5. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 4.
6. Bamford C.H. // Chemistry of Australia. 1982. V. 49. № 9. P. 341.
7. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 90. P. 140.
8. Kabanov V.A. // Polymerization in Organized Media. Philadelphia: Gordon and Breach Sci. Publ. 1992. Ch. 7. P. 369.
9. Kabanov V.A. // Pure and Appl. Chem., Macromol. Chem. 1973. V. 8. P. 121.
10. Цетлин Б.Л., Голубев В.Н. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201. № 4. С. 881.
11. Паписов И.М., Кабанов В.А., Осада Ё., Лескано-Брито М., Реймонт Ж., Гвоздецкий А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2462.
12. Осада Ё., Некрасова Н.А., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 324.
13. Каргин В.А., Кабанов В.А., Каргина О.В. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 6. С. 1131.
14. Kabanov V.A., Aliev K.V., Kargina O.V., Patrikeeva T.I., Kargin V.A. // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. P. 1079.
15. Kabanov V.A., Patrikeeva T.I., Kargina O.V., Kargin V.A. // J. Polym. Sci. C. 1968. V. 23. P. 357.
16. Salamone J.S., Snider B., Fitch W.L. // Polym. Prepr. 1970. V. 2. P. 652.
17. Salamone J.S., Snider B., Fitch W.L. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 3. P. 707.
18. Кабанов В.А., Каргина О.В., Петровская В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 2. С. 378.
19. Kabanov V.A. // Pure Appl. Chem. 1971. V. 4. P. 425.
20. Kabanov V.A. // Makromol. Chem., Suppl. 1979. V. 3. P. 41.
21. Орлова О.В., Америк Ю.Б., Кренцель Б.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 4. С. 889.
22. Miyamoto T., Inagaki H. // Polym. J. 1970. V. 1. № 1. P. 46.
23. Buter R., Tan Y.Y., Challa G. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1973. V. 11. P. 989, 1013, 2975.
24. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 3. С. 676.
25. Papisov I.M., Kuzovleva O.E., Markov S.V., Litmanovich A.A. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 2. P. 195.
26. Литманович А.А., Марков С.В., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1271.
27. Bround C., Myller G., Selengy E. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. № 4. P. 479.
28. Осада Ё., Антипина А.Д., Паписов И.М., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 191. № 2. С. 399.
29. Недялкова Ц.И., Бараповский В.Ю., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 3. С. 174.
30. Паписов И.М., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 716.
31. Kammerer H., Onder N. // Makromol. Chem. 1968. B. 111. S. 67.
32. Каргина О.В., Мишустина Л.А., Сошинский А.А., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 657.
33. Szwarc M. // Carbanions Living Polymers and Electron Transfer Processes. New York: Intersci. Publ. 1968.
34. Голова Л.К., Америк Ю.Б., Кренцель Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 8. С. 565.
35. Кузовлева О.Е., Этлис В.С., Шомина Ф.Н., Давидович Г.Н., Паписов И.М., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2316.
36. Калюжная Р.И., Хульчаев Х.Х., Касаукин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 257.
37. Аверочкина И.А., Паписов И.М., Матвиенко В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 12. С. 1986.

38. Паписов И.М., Осада Ё., Окудзаки Х., Ивабуши Т. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 105.
39. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 515.
40. Паписов И.М., Яблоков Ю.С., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 352.
41. Papisov I.M., Litmanovich A.A., Bolyachevskaya K.I., Yablokov Yu.S., Prokofiev A.I., Litmanovich O.Ye., Markov S.V. // Macromol. Symp. 1996. V. 106. P. 287.
42. Baranovsky V.Yu., Suchishvili S.A., Kasaikin V.A., Kabanov V.A. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 1. P. 111.
43. Болячевская К.И., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 8. С. 1426.
44. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Macromolecular Reactions. New York: Wiley, 1995. Ch. 7.
45. Болячевская К.И., Литманович А.А., Паписов И.М., Литманович А.Д., Черкезян В.О. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 7. С. 494.
46. Казарин Л.А., Барановский В.Ю., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 212.
47. Baranovsky V.Yu., Kasarin L.A., Litmanovich A.A., Papisov I.M. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 2. P. 191.
48. Polowinski S. // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. № 8. P. 679.
49. Polowinski S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 11. P. 2887.
50. Геодецкий А.Н., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. № 3. С. 397.
51. Kabanov V.A., Kargina O.V., Mishustina L.A., Lobanov S.Yu., Katuzynski K., Penczid S. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1981. V. 2. P. 343.
52. Blumstein A., Kakivaya S.R., Shah K.R., Wilkins D.J. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1974. V. 45. P. 75.
53. Ponrathnam S., Milas M., Blumstein A. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1251.
54. Зезин А.Б. // Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. Гл. 7.
55. Бектуров Е.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1979.
56. Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2. С. 183.
57. Nakanishi K., Soga N. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 139. № 1. P. 1; 14; V. 142. № 1/2. P. 45.
58. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Беззубов А.А., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 10. С. 784.
59. Комаров В.С., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 7. С. 1629.
60. Кабанов В.А., Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Рыжиков С.В. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 267. № 4. С. 862.
61. Паписов И.М., Кузовлева О.Е., Литманович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 11. С. 842.
62. Болячевская К.И., Литманович А.А., Марков С.В., Молоткова Н.Н., Пшеницына В.П., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 3. С. 638.
63. Бирштейн Т.М., Борисов О.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 11. С. 2665.
64. Hirai H., Toshima N. // Tailored Metal Catalysts / Ed. by Ywasawa Y. Tokyo: D. Reidel Publ. Com., 19486.
65. Sato T., Ruch R. // Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption. New York: Marcel Dekker, 1980.
66. Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 327.
67. Napper D.H. // J. Colloid Interface Sci. 1977. V. 58. P. 390.
68. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 8. P. 1117.
69. Hirai H., Nakao Y., Toshima N. // J. Macromol. Sci., Chem. 1979. V. 13. № 6. P. 727.
70. Hirai H., Chawanya H., Toshima N. // Reactive Polymers. 1985. V. 3. № 3. P. 127.
71. Bruce J.A., Murahashi T., Wrighton M.S. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 1551.

Matrix Polymerization and Other Matrix and Pseudomatrix Processes as a Method to Obtain Composite Materials

I. M. Papisov

Moscow State Automobile-Road Institute (Technical University),
Leningradskii, pr. 64, Moscow, 125829 Russia

Abstract—Proceeding from a notion of the mechanism of matrix polymerization, a general approach is developed to the description of processes in which the growth of macromolecules or particles of a new phase is controlled by other (matrix) macromolecules. Literature data on the features of synthesis and design of the structure of composite materials of the polymer-particle type (polycomplexes, polycomplex composites, and nanocomposites) are summarized. The macromolecule-controlled processes may occur both on matrices and on pseudomatrices (where, in contrast to the former case, the growth of an object is terminated after its recognition, that is, after binding in a complex). A special attention is paid to the possibility of obtaining matrix polymerization products with controlled structure of daughter chains, composition, and properties. The results of calculations predict that pseudomatrix polymerization processes may lead to the formation of small particles (with nanometer cross-sections) characterized by a very narrow size distribution and a very weak particle-polymer interaction. It is shown that the process allows directional variation of the size of particles formed by these processes.