ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия С, 2007, том 49, № 7, с. 1357–1388

УДК 541(64+515):542.952

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ[1]

© 2007 г. Г. В. Королев, М. Л. Бубнова

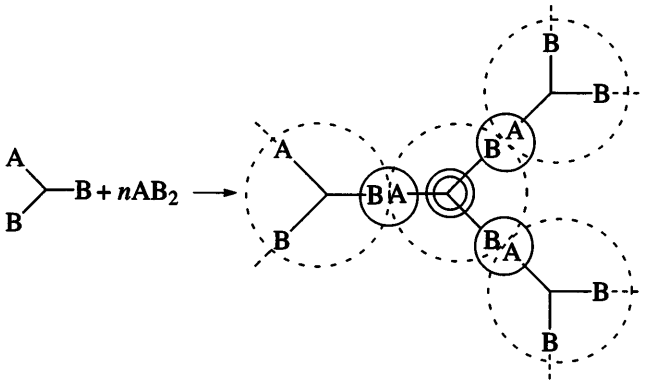
Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

Рассмотрены и систематизированы методы синтеза гиперразветвленных полимеров с акцентом на наиболее современные и перспективные методы трехмерной радикальной полимеризации в режиме "живых" цепей и интенсивной передачи цепи, а также впервые предложена стратегия синтеза методом радикальной окислительной полимеризации. Сформулированы основные проблемы в области гиперразветвленных полимеров, проанализированы, обобщены и оценены достижения последнего десятилетия.

ВВЕДЕНИЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЙ, ИСТОРИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ДАННОГО НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

Реакции полиприсоединения (полимеризации) любых мономеров подразделяются на две группы – линейная полимеризация и трехмерная в зависимости от числа связей, которые способна образовать данная мономерная молекула (т.е. в зависимости от ее функциональности). При функциональности Ф, равной двум, полимеризация приводит к образованию нитевидных макромолекул – линейных цепей, при Ф > 2 возникают разветвленные цепи, прогрессивно увеличивающие степень разветвленности по мере роста макромолекул (трехмерная полимеризация). В этом случае к моменту полного израсходования мономера продукт полимеризации либо становится гиперразветвленным полимером (**ГРП**), либо приобретает топологическую структуру пространственно-сетчатого типа (все мономерные звенья связаны друг с другом непрерывной сеткой связей).

В 50-е годы прошлого века Флори в серии теоретических работ сформулировал условия, при которых в реакциях ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) можно получать ГРП, а сеткообразование невозможно (см., например, работу [1]). В простейшем случае для этого требуется мономер формулы AB_2, где A и B – функциональные группы, способные реагировать друг с другом по реакции присоединения: A + B ⟶ AB. Схематически формирование ГРП тогда протекает так:



Обведенная двойным кружком молекула AB_2 будет служить центром симметрии, от которого расходятся ветви с числом разветвлений, удваивающимся после каждого акта присоединения следующих мономерных молекул AB_2. Видно, что вероятность внутримакромолекулярного присоединения A + B (так называемой циклизации) очень мала и прогрессивно уменьшается с ростом макромолекулы: функциональная группа A лишь одна вначале на пять групп B (после первого каскада присоединения – образования первой генерации), затем – на 11 групп (после второй генерации), одна A на 23 группы B (после третьей гене-

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-03-07000 и 06-03-32543).

E-mail: bml@icp.ac.ru (Бубнова Мария Львовна).

рации) и т.д. Обычно при синтезе ГРП поликонденсацией AB_2 успевает сформироваться три–шесть генераций. Такая топологическая структура, практически не содержащая циклов, стала именоваться ГРП [1].

Затем в течение длительного периода (более 20 лет) исследователи не проявляли интереса к ГРП, пока не появился новый класс ГРП – дендримеры. Их отличие от нерегулярных (статистических) структур обычных ГРП – строгая структурная регулярность, достигаемая путем многостадийного синтеза: для образования последующей генерации требуется новая синтетическая стадия. Оказалось, что дендримеры обладают уникальными свойствами, открывающими возможность их чрезвычайно эффективного практического применения. Появились многочисленные публикации и обзоры на эту тему (например, работа [2]). Однако сфера практического применения дендримеров ограничивалась трудоемкостью их синтеза и соответственно неприемлемо высокой стоимостью. Именно данное обстоятельство явилось побудительной причиной вспышки интереса исследователей к обычным ГРП, свойства которых до этого момента были слабо изучены. Вскоре удалось установить, что обычные статистические ГРП, синтезируемые существенно более простыми методами, как и дендримеры, обладают комплексом тех же уникальных свойств.

Открытие оказалось настолько востребованным, что в небывало короткий промежуток времени ГРП проникли в наиболее значимые области (полимерное материаловедение, электроника и микроэлектроника, оптика, биология, медицина, экология) с высоким положительным эффектом. Важнейшая область полимерной науки – трехмерная полимеризация, многолетнее интенсивное и успешное исследование которой уже близилось к завершению, вновь получила мощный толчок в сторону дальнейшего развития на основе новых и необычных фактов, связанных с ГРП. Динамика роста числа публикаций в области ГРП, отражая интенсивность ее развития, также носит революционный характер: в начале 90-х годов – единицы публикаций в год, в 2000 г. – около 200, а в 2003–2005 гг. уже более 250 ежегодно. В 2006 г., судя по частоте публикаций в первом полугодии, такой темп продолжает удерживаться. При этом за последние 5 лет и число обзоров, посвященных ГРП, также рекордное – не менее двух обзоров в год.

Настоящая работа является фактически первым отечественным обзором, в полной мере отражающим проблему ГРП, поскольку обзор М.Н. Бочкарева, М.А. Катковой в журнале "Успехи химии" (1995 г.) [3] является узконаправленным (касается в основном синтеза ГРП из органо-металлических мономеров), а обзор Ю.Д. Семчикова в Соросовском образовательном журнале (1998 г.) [4] совершенно не отражает ситуацию бурно развивающегося направления ГРП.

Следует особо отметить дискуссионную ситуацию при определении понятия ГРП. Дело в том, что строгое определение ГРП является чисто топологическим, базирующимся на работах Флори середины прошлого века и сформулированным в следующем виде: ГРП – это ветвящаяся симметричная макромолекула с числом разветвлений, прогрессивно возрастающим по мере удаления от центра симметрии и практически не содержащая циклизованных фрагментов. Однако в процессе исследования ГРП в течение последнего десятилетия было установлено, что частично циклизованные разветвленные макромолекулы также обладают уникальными свойствами, присущими классическим ГРП. В результате чисто топологическое определение уступило место более прагматичному, которое основывается на наличии или отсутствии у прогрессивно разветвляющейся макромолекулы комплекса уникальных отличительных (имеется в виду отличие от линейных макромолекул) свойств: высокой растворимости и термодинамической совместимости, низкой вязкости растворов и ослабления зависимости гидродинамического объема макромолекул от ММ с ростом последней и, наконец, способности макромолекул ГРП служить в качестве наноконтейнеров для "гостевых" молекул в процессах их межфазной транспортировки. Последнее свойство связано со специфической структурой макромолекул ГРП типа ядро–оболочка, позволяющей прочно сорбировать "гостевые" молекулы в более рыхлом ядре и таким образом формировать "растворы" молекул сорбата в средах, в которых они не растворимы, но растворим ГРП. Практически все зарубежные публикации в настоящее время базируются на приведенном выше прагматическом определении понятия ГРП.

Подобный подход обусловлен революционным прорывом в области практического применения ГРП, когда главным критерием служит, во-первых, наличие уникальных свойств и, во-вторых, простота синтеза и дешевизна ГРП, технологичность, возможность крупнотоннажного производства. При этом определенное число циклов в макромолекулах ГРП по сравнению с идеальной структурой Флори не играет существенной роли до тех пор, пока не превысит некоторое критериальное значение. Тогда уже специфическая структура типа ядро–оболочка не может сформироваться, и вместо ГРП образуется микрогель, отличимый от ГРП по способности к ассоциации в растворах: микрогель менее устойчив в высококонцентрированных растворах (в отличие от ГРП).

Подчеркнем особо, что ни один из объектов нашего обзора не относится к классу микро- или макрогелей, поскольку они обладают выраженным комплексом уникальных свойств, характерных для ГРП.

Достаточно полно ГРП описываются двумя параметрами: химической и топологической структурой макромолекул. Химическая структура – это совокупность атомных групп в макромолекулах ГРП. Топологическая структура определяется числом цепей (лучей), исходящих из центра симметрии макромолекул, числом каскадов разветвлений (поколений, генераций), числом точек разветвления (узлов) в каждом каскаде, длиной отрезков цепей между соседними узлами (межузловых цепей). Современные методы исследования (химический анализ, спектроскопия, ЯМР ^{1}H, ЯМР ^{13}C и другие) позволяют с достаточной степенью точности определять указанные характеристические параметры ГРП – химическую и топологическую структуры, контролирующие основные макроскопические свойства гиперразветвленных макромолекул.

Однако эти свойства контролируются также еще одним параметром – сеткой лабильных (физических) межмолекулярных связей внутри макромолекул ГРП, определяющей в совокупности с барьерами вращения атомных групп конформационные состояния элементов топологической структуры и соответственно распределение плотности молекулярной упаковки в объеме макромолекул. Наиболее достоверным путем получения информации такого рода является компьютерное моделирование макромолекул методами молекулярной механики и молекулярной динамики. Однако уровень быстродействия современных компьютеров ограничивает возможности такого моделирования: для многоатомных макромолекул ГРП требуются недостижимо продолжительные расчеты даже при использовании самых быстродействующих ЭВМ последних поколений. Если ограничиваться отдельными структурными фрагментами макромолекул ГРП, то можно, конечно, получить информацию о каких-то локальных особенностях молекулярной упаковки, достоверность которой может оказаться сомнительной из-за неучтенного влияния соседних фрагментов. Можно надеяться, что быстрый прогресс в области ЭВМ в недалеком будущем позволит решить эту проблему.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОБЛАСТИ ГРП И НАИБОЛЕЕ АКТУАЛЬНЫЕ НАУЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Формулировка основных проблем

Одной из наиболее значимых проблем является синтез ГРП экономически и технологически приемлемыми методами. Анализ огромного (более 600 источников) массива публикаций, посвященных ГРП в последнее десятилетие, приводит к выводу, что именно эта синтетическая проблема рассматривается мировой наукой в качестве наиболее актуальной в настоящий момент. В терминах современного макромолекулярного дизайна она наиболее точно формулируется следующим образом: создание методов химического конструирования макромолекул ГРП заданной топологической архитектуры с заданным набором функциональных групп и с заданной длиной и гибкостью межузловых цепей с целью обеспечения широкого ассортимента свойств ГРП, необходимого для решения конкретных практических задач.

В качестве основных инструментов решения проблемы химического конструирования используются следующие реакции синтеза.

1. Традиционные реакции ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) в вариантах использования исходных веществ по схемам, предложенным Flory [1], наиболее надежной из которых является схема с использованием моно-

мера AB_2; именно так был синтезирован Берцелиусом более 100 лет назад первый ГРП по реакции этерификации и именно так, используя в качестве AB_2 в основном демитилолпропионовую кислоту, фирма "Perstorp Speciality Chemicals AB" (Швеция, с филиалом в США, "Perstorp Polyols Inc.") производит в промышленном масштабе ГРП марки Boltrorn. Существенно новым подходом здесь является применение малых добавок более высокофункциональных сомономеров AB_n (или A_nB), где $n \gg 2$, в качестве "затравок", формирующих многолучевую топологическую структуру макромолекул (вместо трехлучевой, свойственной AB_2 без добавок). Новое и важное направление в этой традиционной области – поиск двустадийных процессов со строгой кинетической дифференциацией обеих стадий, первая из которых приводит к количественному превращению исходных веществ в мономер AB_2, поликонденсация которого на второй стадии протекает с образованием ГРП. Многочисленные варианты таких двустадийных процессов успешно реализованы C. Gao с сотрудниками [5], что позволило чрезвычайно расширить ассортимент ГРП за счет использования большого числа экономически и технологически доступных исходных веществ.

2. Трехмерная радикальная (со)полимеризация в режиме "живых" цепей. Это сравнительно недавно открытое явление [6] очень широко используется как реакция синтеза ГРП, особенно в случае ГРП усложненной топологической архитектуры (так называемых наноструктурированных ГРП с формой макромолекулы в виде одно- или двуслойного цилиндра; сфер, нанизанных на линейную цепь; гантелей и т.п.).

3. Обычная трехмерная радикальная полимеризация в условиях, обеспечивающих образование суперкоротких цепей, поскольку формирование длинных цепей приводит к увеличению вероятности циклизации образующихся разветвлений до такой степени, что вместо ГРП продуцируется микрогель. Наряду с приемами укорачивания цепей введением традиционных агентов передачи цепи или использования сравнительно нового явления катализа передачи цепи [7] предложены и другие подходы: применение сверхвысоких скоростей инициирования [8] и открытие внутрицепных реакций радикала-носителя цепи, ограничивающих рост материальных цепей [9].

Радикальная полимеризация существенно отличается от реакций ступенчатого полиприсоединения (поликонденсации) механизмом роста макромолекул: в случае поликонденсации присоединение новых мономерных звеньев к макромолекулам требует каждый раз преодоление активационного барьера $E = 63–84$ кДж/моль, свойственного реакциям этерификации, миграционной полимеризации и другим поликонденсационным процессам. Поэтому наблюдается "медленный" рост макромолекул, соизмеримый по времени с продолжительностью самого поликонденсационного процесса. В случае радикальной полимеризации высокий активационный барьер $E = 50–126$ кДж/моль преодолевается лишь в самом начале роста макромолекул при образовании радикала-инициатора, а дальнейший рост цепи протекает в условиях низких значений $E < 42$ кДж/моль, т.е. очень быстро ("мгновенно" по сравнению с продолжительностью самого полимеризационного процесса). Известная теория Флори–Штокмайера, описывающая процесс формирования разветвленных и сетчатых структур (и процесс гелеобразования), разработана применительно к поликонденсации и не пригодна для радикальной полимеризации. Использование радикальной полимеризации как инструмента синтеза ГРП нуждается в соответствующей теории гелеобразования для прогнозирования предельных выходов синтезируемого продукта и формулирования условий синтеза, обеспечивающих максимальный выход. Отсюда возникла проблема разработки новой теории гелеобразования, специально предназначенной для процессов трехмерной радикальной полимеризации. Этой проблеме посвящен цикл теоретических работ, наиболее представительной из которых является публикация [10].

После того как в мире появилось промышленное производство ГРП (пока только в Европе), обозначилась еще одна проблема, непосредственно примыкающая к проблеме химического конструирования: поиск простых и хорошо контролируемых реакций присоединения к функциональным группам промышленно производимых, стандартизованных и хорошо охарактеризованных ГРП с целью их модификации применительно к конкретным практическим задачам. Например, ГРП семейства Boltorn [11] (фирма "Perstorp Speciality Chemicals AB", Швеция) содержит в

макромолекулах в зависимости от марки (H20, H30, H40 и H50) определенное количество гидроксильных групп (16, 32, 64 и 128 соответственно). Очевидно, что наличие большого числа полярных групп обеспечивает хорошее термодинамическое сродство (а следовательно, растворимость и совместимость) только в полярных средах. Этерификация жирными кислотами (или эпоксидированными жирными кислотами) заданного числа гидроксильных групп позволяет в данном случае регулировать уровень термодинамического сродства в широких пределах, включая сродство к слабополярным средам при полной этерификации всех гидроксилов. Эпоксидные группы, если этерификацию проводят с применением эпоксидированных жирных кислот, обеспечивают дополнительное свойство – соответствующую реакционную способность. Таким образом, достаточно узкий ассортимент базовых промышленно производимых ГРП легко расширяется в нужном направлении, если найдены простые и хорошо контролируемые реакции присоединения. Этой проблеме, судя по анализу литературы, уделяется серьезное внимание.

Успешное решение проблемы химического конструирования ГРП неизбежно связано, как показывает анализ литературных источников, с одновременным решением проблемы надежной идентификации топологической структуры и молекулярных параметров макромолекул ГРП (включая гидродинамический объем, форму и т.д.). Данная проблема решается как на основе применения традиционных методов (электронная микроскопия в любых вариантах – "просвечивающая", темнопольная и т.п., ЯМР высокого разрешения на протонах и на ядрах ^{13}C, масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия и другие), так и путем разработки специальных методических вариантов, предназначенных именно для ГРП. В первую очередь, это относится к методам измерения ММР методом ГПХ, основанным на пропорциональности ММ и гидродинамических объемов макромолекул. Однако оказалось, что из-за специфической молекулярной упаковки макромолекул ГРП начиная с некоторой величины ММ гидродинамический объем сначала начинает расти медленнее, чем ММ, а затем и вообще остается практически постоянным и нечувствительным к дальнейшему росту ММ. Поэтому классический вариант ГПХ с одним детектором (как правило рефрактометрическим) непригоден для измерения ММР гиперразветвленных полимеров. Для этого случая разработан специальный мультидетекторный вариант ГПХ (с дополнительным ИК-спектроскопическим и, что особенно важно, лазерным детектором для измерения малоуглового или мультиуглового светорассеяния). Используется также и новейший вариант масс-спектрометрии: времяпролетная масс-спектрометрия с матричной лазерной десорбционной ионизацией (MALDI-TOF).

Следует особо отметить, что ЯМР высокого разрешения дает достаточно дифференцированную систему хим. сдвигов для химически мало различающихся фрагментов макромолекул ГРП, таких как, например, разветвленные и неразветвленные звенья, только в случае применения наиболее современных приборов, работающих на частотах не менее 500 МГц для ядер ^{1}H и не менее 300 МГц для ядер ^{13}C.

Следующая проблема – установление корреляции химическая и топологическая структура макромолекул ГРП $\rightleftharpoons$ макроскопические свойства – является чрезвычайно важной и одновременно наименее изученной. Следует напомнить, что аналогичная проблема для менее сложных макромолекул, например линейных (со)полимеров, решается уже несколько десятилетий, и все же до сих пор не создана надежная система прогнозирования макроскопических свойств. В основном огромный накопленный экспериментальный материал анализируется методом инкрементов, позволяющим осуществить лишь интерполяционный прогноз и непригодным для экстраполяционного. В области ГРП пока еще вообще накоплен слишком небольшой объем информации данного типа, плюс к этому топологический фактор в случае ГРП играет более существенную и трудно расшифровываемую роль, чем в случае других полимеров, где превалирует роль фактора химической структуры. В рамках данной проблемы особое место занимает исследование одного из важнейших макроскопических свойств ГРП – сорбционной и десорбционной способности макромолекул ГРП относительно "гостевых" молекул в зависимости от природы среды, в которой протекает сорбционный (или десорбционный) процесс. К сожалению, в публикациях по этому вопросу имеются лишь очень скудные сведения (возможно, из-за высокой практической

значимости информации такого рода и хранения ее как конфиденциальной). Нетривиальность процессов сорбции (десорбции) ГРП заключается в том, что сорбат локализуется во внутренних частях макромолекул ГРП (в сердцевине), а фактором, контролирующим кинетику сорбции (десорбции) служит оболочка из функциональных групп, диффузионная проницаемость которой сложным образом зависит от природы межмолекулярных взаимодействий с участием молекул среды. Чрезвычайная важность исследования закономерностей процесса сорбция–десорбция заключается в том, что на нем основано уникальное свойство ГРП служить в качестве наноконтейнеров нерастворимых сорбатов и наноразмерных частиц в процессах фазопереноса, транспортировки фармакологических препаратов в организме и для равномерного распределения нерастворимых сорбатов и наночастиц в дисперсионных средах.

И, наконец, применение ГРП в полимерном материаловедении (главным образом в качестве модифицирующих добавок) показало, что обеспечение высокой эффективности ГРП связано с решением фундаментальной научной проблемы о влиянии макромолекул ГРП на процессы формирования и свойства полимерных матриц различного типа: от стеклообразных (полиэфирных, полиэпоксидных, полиметакрилатных и т.д.) до полукристаллических (полиолефиновых, поликарбонатных, полиамидных и других). Решение этой проблемы, как показывает анализ литературных источников, находится пока еще на самой начальной стадии: накоплен некоторый объем экспериментального материала, но отсутствуют систематические данные, пригодные для обобщения.

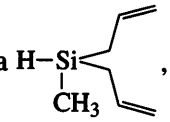
Ниже будут рассмотрены наиболее представительные и основополагающие исследования, касающиеся основных проблем, обсуждавшихся в настоящем разделе.

Вклад отечественных исследователей в решение актуальных проблем в области ГРП

Наиболее успешные и значимые исследования отечественных ученых выполнены в области синтеза ГРП (проблема химического конструирования).

Так, школой акад. Г.А. Разуваева (Нижний Новгород) создано научное направление, позволившее методом одностадийного синтеза получить [12–15] один из первых ГРП – перфторированный полифениленполигерман формулы $[(C_6H_5)_2Ge(C_6H_4)]_n$. В дальнейшем [16, 17] проведена гибридизация данного ГРП с линейными (со)полимерами, приведшая к разработке методов синтеза ГРП усложненной молекулярной архитектуры – наноструктурированных макромолекул с оригинальной топологией. Кроме того, на основе ГРП данного типа синтезированы комплексы редкоземельных металлов (система "гость–хозяин", где гостевая молекула-комплексон располагается в ядре макромолекулы-хозяина ГРП). В аспекте мировой значимости это направление [16–21] оригинально и уникально.

Другим синтетическим направлением, развиваемым А.М. Музафаровым с сотрудниками, является химическое конструирование кремнийорганических ГРП с различной степенью упорядоченности топологической структуры – от предельно регулярной (дендримеры) до статистической, неупорядоченной, характерной для ГРП [22–28].

Наиболее важным достижением этого направления служит разработка метода одностадийного синтеза ГРП поликонденсацией метилдиаллилсилана  , который в данном случае фигурирует как мономер типа AB_2. Реакция образования ГРП в присутствии платинового катализатора количественно протекает за 24 ч при комнатной температуре [25, 28].

Новые высокотермостойкие ГРП – полиэфиримиды и сополиэфиримиды – синтезированы А.А. Кузнецовым с сотрудниками [29–32]. Синтез осуществлен с применением нового оригинального метода – высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве органических кислот.

Применительно к медицине и биологии разработан синтез [33, 34] наноструктурированных сверхразветвленных макромолекул методом гибридизации предварительно сформированных дендримеров на основе аспаргиновой (или глутаминовой) кислоты и линейных высокореакционноспособных полимерных цепей (полиакрилоилхлоридных и т.д.).

К проблеме химического конструирования непосредственно относится цикл теоретических работ [10, 35–39], направленных на решение задач прогнозирования предельных выходов ГРП и формулирование оптимальных условий синтеза. Этот цикл завершился разработкой новой теории гелеобразования, специально предназначенной для случая трехмерной радикальной полимеризации. Известная теория гелеобразования Флори–Штокмайера, разработанная для случая ступенчатой полимеризации (поликонденсации), в данной ситуации неприменима.

Перечисленные выше синтетические направления успешно развиваются и занимают определенную нишу в мировых исследованиях в области ГРП, однако она представляется слишком узкой для такой страны, как Россия с ее традиционно мощной органической и полимерной химией. Такая узость особенно отчетливо прослеживается на фоне небывало интенсивного потока зарубежных исследований. Наряду с объективными причинами, не требующими комментариев, существует и дополнительная, субъективная причина узости отечественного синтетического направления в области ГРП. Это определенная отсталость представлений, касающихся определения самого понятия ГРП (см. выше раздел "Введение"). До сих пор бóльшая часть ведущих отечественных ученых, возглавляющих синтетические направления, придерживаются чисто топологического ("идеального") определения понятия ГРП, основанного на работах Флори полувековой давности, что естественно резко сужает круг возможных объектов исследования. Одной из целей настоящего обзора является преодоление этой отсталости путем анализа огромного массива данных, полученных зарубежными учеными.

Наряду с синтетическими направлениями имеется значительное число исследований, касающихся и других проблем ГРП из числа рассмотренных в разделе "Формулировка основных проблем". В основном исследуются либо отдельные свойства ГРП, либо возможность практического использования ГРП данного типа в конкретных изделиях и материалах, либо решаются частные теоретические проблемы [40–44].

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ СИНТЕЗА ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Проблемы, возникающие при синтезе ГРП с заданными характеристиками (ММ, степень разветвленности, форма макромолекул), носят различный характер в зависимости от типа выбранной реакции синтеза. Анализ этих проблем и их классификация приводят к следующей, по-видимому, наиболее рациональной классификации реакций синтеза ГРП, нашедших практическое применение в данной области.

1. Трехмерная полимеризация по механизму ступенчатого полиприсоединения типа поликонденсации (реакции этерификации, эпоксиприсоединения, уретанообразования, присоединения аминов к кратным связям и другие).

2. Трехмерная радикальная полимеризация (**ТРП**) по механизму инициированного цепного полиприсоединения.

3. Трехмерная радикальная полимеризация в режиме "живых" цепей. Это особый случай ТРП, поскольку рост полимерных цепей протекает по тому же самому цепному механизму радикального полиприсоединения, что и при обычной ТРП:

$$R_i(M)_n\dot{M} + M(=) \xrightarrow{k_p} R_i(M)_{n+1}\dot{M}, \qquad (1)$$

где R_i – радикал инициатора, M(=) – кратная связь в молекуле исходного мономера, M – звенья полимерной цепи, $\dot{M}$ – концевое звено со свободной валентностью. Однако существенным отличием от обычной ТРП является вырождение цепного механизма полиприсоединения в ступенчатый, так как из-за акта обратимого ингибирования

$$R_i(M)_{n+1}\dot{M} + X \underset{k_d}{\overset{k_x}{\rightleftharpoons}} R_i(M)_{n+1}MX, \qquad (2)$$

обеспечивающего существование режима "живых" цепей, каждому новому акту полиприсоединения (1) неизбежно предшествует акт гомолитического распада $R_i(M)_{n+1}MX$ (реинициирования). При этом реинициирование протекает с достаточно высокой энергией активации E_d = 105–126 кДж/моль, близкой к энергии активации инициирования E_i = 117–126 кДж/моль, типичными инициаторами, например, органическими перекисями и азодинитрилами. Иными словами, в отличие от обычной ТРП, когда после единичного ак-

та инициирования полимерная цепь вырастает в течение очень короткого промежутка времени ($\tau_p < 1$ с) от значения $n_0 = 0$ до $n = n_к$ (где конечная длина цепи $n_к > 10^2$–10^3 звеньев ограничивается актом обрыва цепи), в случае "живой" ТРП каждый акт инициирования сопровождается лишь одним актом полиприсоединения, и для последующих актов полиприсоединения требуется по одному акту реинициирования на каждый акт полиприсоединения. Поскольку $E_d \cong E_i$, ситуация в этом случае ничем не отличается от ступенчатой трехмерной полимеризации типа поликонденсации и время роста (или время жизни) полимерных цепей $\tau_p \geq t_к$, где $t_к$ – полное время протекания полимеризационного процесса (в отличие от обычной ТРП, где время роста полимерных цепей $\tau_p < 1$ с $\ll t_к$). Поэтому "живую" ТРП целесообразно рассматривать как особый случай, имеющий признаки как ступенчатой трехмерной полимеризации, так и обычной ТРП. Приведенная выше классификация по принципу "мгновенный" (цепной, $\tau_p \ll t_к$) или медленный (ступенчатый, $\tau_p \geq t_к$) рост полимерных цепей плюс свободнорадикальный или молекулярный характер реакции полиприсоединения, по-видимому, является наиболее целесообразной по следующим соображениям.

Побочной реакцией, препятствующей разветвлению цепей, является формирование малых циклов за счет взаимодействия реакционноспособных групп соседствующих цепей или же вследствие внутрицепного взаимодействия. Как будет показано ниже, минимизация циклизации в случае ступенчатых и радикально-цепных реакций полиприсоединения достигается принципиально различающимися методами.

Максимально возможный выход C_{lim} целевого продукта (ГРП) в реакциях синтеза определяется рядом параметров (функциональностью исходных реагентов, соотношением их концентраций и т.д.) и прогнозируется расчетом по формулам теории гелеобразования. В случае ступенчатых реакций полиприсоединения применяют широко известную теорию Флори–Штокмайера. Совершенно иной подход требуется в случае радикально-цепного полиприсоединения – здесь используется новая теория гелеобразования, специально предназначенная для ТРП.

Методы управления реакцией синтеза ГРП в случае ступенчатого и радикально-цепного полиприсоединения также существенно различаются. Управляющими факторами при ступенчатом формировании растущих цепей служат лишь температура и иногда добавки катализаторов. В случае радикально-цепных реакций к этим факторам прибавляется "безынерционное" управление путем внешнего облучения светом или ионизирующей радиацией (фото- или радиационное инициирование цепей), а также путем введения добавок специальных веществ-регуляторов (ингибиторов, замедлителей, агентов передачи цепи, катализаторов передачи цепи).

СИНТЕЗ ГРП МЕТОДАМИ СТУПЕНЧАТОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Ступенчатая трехмерная полимеризация (**СТП**)[2] является наиболее простым по топологическому механизму формирования каскада разветвлений методом синтеза ГРП, особенно если исходным веществом служит мономер типа AB_2.

Мономеры типа AB_2 обладают двумя существенными преимуществами. Во-первых, ветви, растущие от обеих групп B исходной молекулы AB_2, в каждом поколении несут лишь однотипные группы B, неспособные реагировать друг с другом с образованием циклических фрагментов, квалифицируемых в ГРП как структурные дефекты. Лишь одна ветвь, растущая от группы A, будет содержать пару функциональных групп A и B, способных к циклизации. Очевидно, вероятность циклизации в данном случае будет уменьшаться от поколения к поколению из-за увеличения числа групп B при постоянном числе групп A, равном единице, независимо от числа поколений.

Во-вторых, из известной теории гелеобразования Флори–Штокмайера следует, что при СТП мономеров типа AB_2 критическая конверсия (точка геля) $C_{кр}$ превышает величину текущей конверсии C вплоть до полного исчерпания мономера, т.е. в ходе СТП наблюдается $C < C_{кр}$ на всем

[2] В литературе очень часто СТП называется трехмерной поликонденсацией (**ТП**), однако будет точнее термином ТП обозначать только процессы присоединения, сопровождающиеся выделением низкомолекулярных продуктов (H_2O и т.д.). Тогда СТП будет включать ступенчатые реакции двух типов: ТП и процессы присоединения без выделения H_2O или каких-либо других продуктов (уретанообразование, реакция Микаэля и т.п.).

протяжении процесса и поэтому отсутствует опасность гелеобразования, лимитирующего предельно возможный выход целевого продукта при синтезе ГРП. При использовании в качестве исходных мономеров для синтеза ГРП, например бинарных смесей мономеров $A_m + B_n$ (когда условием появления разветвлений является $m > 2$, $n > 2$, $m + n > 4$), величина $C_{кр}$ при определенных значениях m и n в области выбранных для синтеза соотношений концентраций A_m и B_n может оказаться намного меньше 100%-ной конверсии, и, таким образом, именно значение $C_{кр}$ будет представлять собой ограничительный фактор. Современный анализ известных теорий гелеобразования с рассмотрением наиболее рациональных подходов к расчету величин $C_{кр}$, необходимых при прогнозировании максимально возможных выходов ГРП в различных реакциях синтеза, приведен в обзоре В.И. Иржака [39].

Главным недостатком мономеров AB_2 является сложность синтеза их самих. Отсюда их экономическая и технологическая недоступность для производства в промышленных масштабах, особенно когда речь идет о широком ассортименте разнообразных AB_2, необходимом для варьирования в требуемых пределах свойств ГРП, предназначенных для определенных областей практического применения, в каждой из которой востребован тот или иной конкретный комплекс свойств.

В последнее десятилетие был предложен оригинальный подход, включающий разработку внешне одностадийных реакций синтеза ГРП, внутренне протекающих по двустадийному механизму: на первой стадии бинарная смесь количественно превращается в мономер AB_2, а затем уже следует вторая стадия синтеза самого ГРП, сигналом для начала которой обычно служит изменение условий, например повышение температуры. Главное достоинство этого подхода – возможность использования относительно дешевых исходных веществ, как правило, промышленного производства, и при этом обеспечение широкого ассортимента синтезируемых ГРП.

Ниже остановимся на наиболее интересных и перспективных конкретных вариантах синтеза различных ГРП методами СТП, включая методы, уже реализованные в промышленном масштабе.

Синтез на основе мономеров типа AB_2 и AB_n (n = 3–6)

Ступенчатая трехмерная полимеризация мономеров AB_2 по реакциям этерификации, переэтерификации, полимеризации с раскрытием цикла (включая эпоксиприсоединение), миграционной полимеризации с гидридным переносом (включая уретанообразование и реакцию Микаэля) широко использовалась и продолжает использоваться для синтеза ГРП. Таким путем синтезированы гиперразветвленные полифенилены [45–48], простые [49–52] и сложные [53–75] полиэфиры, полиамиды [76–83], поликарбонаты [84], полиэфиркетоны [85–88], полиуретаны [89–94], полиацетофеноны [95, 96] и поликарбсиланы [97–100]. В отдельных случаях исходным мономером служили не AB_2, а AB_n (n = 3–6). Согласно теории Флори–Штокмайера, мономеры с бóльшим, чем 2, числом атомных групп B в молекулах AB_n, также не склонны к гелеобразованию (в отличие от бинарных смесей $A_2 + B_3$ и особенно $A_2 + B_n$, где $n > 3$).

Двустадийная СТП с образованием мономеров AB_2 на первой стадии

Стратегия данного подхода [101–124] базируется на использовании в качестве исходных мономеров для синтеза ГРП бинарной смеси $A_2 + B_3$, но с сильно различающейся реакционной способностью групп A в молекулах A_2 и групп B в молекулах B_3: одна из групп A и одна из групп B должны иметь значительно более высокую реакционную способность в реакции присоединения A + B (обозначим более реакционноспособные группы как A' и B' и мономеры A_2 и B_3 соответственно как A'A и $B'B_2$). В данном случае удается выбрать достаточно мягкие условия полимеризации, при которых возможна лишь реакция A' + B', а реакции A + B протекают практически с нулевой скоростью (как правило, это достигается за счет достаточно низкой температуры T_1). В таких условиях образуется лишь димерный продукт $A'A + B'B_2 \longrightarrow AB_2$. По завершении указанной стадии, контролируемой путем измерения конверсии соответствующими методами, условия синтеза ужесточаются (например, температура повышается от T_1 до T_2, превышающей T_1 на 20–50°C) и далее следует превращение AB_2 в ГРП. Очевидно, что селективное превращение бинар-

ной смеси $A_2 + B_3$ в мономер типа AB_2 произойдет и в том случае, если в A_2 обе группы А будут иметь равную реакционную способность, а в B_3 повышенной реакционной способностью будут обладать две группы В, т.е. $A_2 \equiv A_2$, а $B_3 \equiv BB'_2$. Тогда в результате селективного взаимодействия A + B' образуется мономер A_2B, также превращающийся в ГРП без осложнений, связанных с гелеобразованием, с тем лишь отличием от мономера AB_2, что в одном случае ГРП будет иметь в качестве концевых функциональных групп А (случай A_2B), а в другом – В (случай AB_2).

Наиболее интересные варианты данного подхода, одностадийного в технологическом аспекте и двустадийного по химическому механизму, описаны в работах [102–115].

Также разработаны [102–104, 110–120] перспективные варианты селективного синтеза мономеров A_mB_n ($m + n \geq 3$ при $m = 1$ или $n = 1$), способных превращаться в ГРП с высоким выходом (близким к 100%) без таких осложнений, как гелеобразование. Этот синтез протекает в виде обособленной начальной стадии технологически одностадийного процесса in situ в бинарных смесях $A_m + B_n$ экологически доступных мономеров промышленного производства и позволяет получать технологически перспективными способами широкий ассортимент ГРП с различной химической структурой полимерного каркаса (полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полимочевины, полиаминоамиды, полиэфирамиды и другие) и разнообразным набором концевых функциональных групп (гидроксильные, аминные, сложноэфирные, кратные связи и т.д.). Это обеспечивает широкое варьирование востребованных практикой свойств ГРП применительно к конкретным областям их практического использования.

Еще более широкие возможности продвижения в данном направлении открываются при использовании в качестве исходных смесей для селективного синтеза мономеров A_mB_n (m или n равно единице, $m + n \geq 3$) не двухкомпонентных, а с числом компонентов более двух. В настоящее время для этой цели удалось использовать [116, 121–124] трехкомпонентные смеси, третий компонент в которых служит в качестве удлинителя межузловых цепей в каркасе ГРП.

СТП бинарных смесей $A_2 + B_3$ и другие методы синтеза ГРП

Наибольшие возможности для варьирования химической и топологической структуры ГРП представляет использование бинарных смесей $A_2 + B_3$. В предыдущем разделе был рассмотрен случай, когда из-за разной реакционной способности групп В в молекулах B_3 (или групп А в молекулах A_2) полимеризационный процесс протекает на самом деле по механизму гомополимеризации первоначально образующегося аддукта типа AB_2. В случае равной или близкой реакционной способности этих групп сополимеризация $A_2 + B_3$ осложняется гелеобразованием [125–128]. Поэтому синтез ГРП ограничивается двумя факторами – малым выходом целевого продукта и резким сужением возможного интервала варьирования соотношения A_2/B_3 в исходной смеси. Оба фактора поддаются прогнозированию по теории Флори–Штокмайера, обобщенным и проанализированным недавно в обзоре [39]. Прогнозирование показывает, что при соотношениях компонентов A_2/B_3, обеспечивающих достаточный уровень разветвленности образующихся сополимеров, критическая конверсия (точка геля) оказывается смещенной в область очень малых глубин превращения, следовательно, целевой продукт получается с очень малым выходом. Поэтому синтез [129] ГРП на основе бинарных смесей $A_2 + B_3$ проводится в специальных условиях, препятствующих гелеобразованию, например, при очень малых суммарных концентрациях реагентов (3.3 мас. %) или в плохих растворителях, обеспечивающих непрерывный вывод образующегося ГРП из зоны реакционной системы путем осаждения.

В работах [129–138] фигурируют бинарные смеси $A_2 + B_3$, на основе которых удается синтезировать ГРП с химической структурой, пока еще недосягаемой для синтеза другими методами.

Существуют и другие способы синтеза ГРП методом СТП, например, на основе бинарных смесей $B_n + AB_2$, где $n > 3$, а концентрация B_n очень мала ($[B_n] \ll [AB_2]$). Именно такой способ синтеза используется в технологии промышленного синтеза семейства базовых ГРП типа Boltorn фирмой "Perstorp Speciality Chemicals AB" (Швеция). Он более детально описан в следующем разделе.

Промышленный синтез ГРП

Крупномасштабный промышленный синтез ГРП [11, 139, 140] в настоящее время в мире осуществляется двумя фирмами: шведской фирмой "Perstorp Speciality Chemicals AB" с филиалом "Perstorp Polyols Inc." в США и голландской фирмой "DSM Fine Chemicals". ГРП фирмы "Perstorp" выпускаются под общей торговой маркой Boltorn, а фирмы DSM – Hybrane. Все ГРП семейства Boltorn имеют одинаковый каркас с химической структурой алифатических полиэфиров и различаются числом поколений (от 2 до 5) и M_w = (2.1–14) × 10^3. Тип концевых функциональных групп в серии H20, H30, H40 и H50 (первые цифры в номерах 2, 3, 4 и 5 – число поколений) также одинаковый: –OH. Поэтому данная серия может считаться базовой, легко поддающейся модификации частичным или полным замещением гидроксилов на другие функциональные группы, например, путем их этерификации. Такие модифицированные ГРП также выпускаются фирмой "Perstorp" с сохранением полимерного каркаса неизменным.

Фирма DSM выпускает более широкий ассортимент ГРП, в которых проварьирован не только набор концевых функциональных групп, но и химическая структура каркаса, что, как оказалось, влияет на свойства ГРП не меньше, чем набор функциональных групп.

Фирма "Perstorp" синтезирует ГРП из бинарной смеси пентаэритрит + 2,2-диметилолпропионовая кислота (система B_4 + AB_2) по реакции этерификации. В некоторых случаях в качестве полиатомного спирта используется триметилолпропанол (B_3).

Фирма DSM осуществляет синтез иным путем – используя скрыто двустадийный процесс, описанный в разделе "Двустадийная СТП с образованием мономеров AB_2 на первой стадии". Используется бинарная смесь ангидрид двухосновной карбоновой кислоты + аминдиол, реагирующая с образованием аддукта с двумя гидроксильными группами и одной карбоксильной (мономер AB_2). Затем образовавшийся in situ мономер AB_2 по механизму этерификации превращается в ГРП. Первая стадия проходит в мягких условиях: умеренная температура, отсутствие вакуумирования и добавок катализаторов. После завершения первой стадии (по данным конверсионного контроля – спектроскопия или иной метод) условия реакции ужесточаются: повышают температуру, начинают вакуумирование, смещающее равновесие этерификации путем удаления H_2O из реакционной системы, в некоторых случаях вводят добавки катализаторов этерификации. Таким путем инициируется вторая стадия – синтез ГРП из образовавшегося мономера AB_2. Химическую структуру полимерного каркаса ГРП изменяют в пределах следующего набора исходных ангидридов: ангидрид циклогександикарбоной кислоты, ангидрид янтарной кислоты, фталевый ангидрид, янтарный ангидрид с различными заместителями; варьирование концевых функциональных групп ГРП осуществляется в пределах следующего набора: остаток жирных кислот, бензойной, метакриловой или функционализированных кислот.

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДАМИ ТРЕХМЕРНОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Главное достоинство радикальной полимеризации – цепной механизм роста макромолекул – при синтезе ГРП является одновременно и главным препятствием. Действительно, с одной стороны, цепной механизм обеспечивает высокую скорость процесса, хорошую управляемость путем варьирования концентраций добавок инициаторов, ингибиторов и агентов передачи цепи, чрезвычайно хорошую прогнозируемость на основе большого массива констант скоростей элементарных стадий $k_э$, накопленного к настоящему моменту за счет непрерывного развития все более новых и точных методов их экспериментального измерения и разработки способов достаточно надежного определения $k_э$ чисто расчетным путем [141] на базе наличия ряда универсальных закономерностей, присущих именно радикальным реакциям; плюс разработка новой теории гелеобразования, специально предназначенной для трехмерной радикальной полимеризации (**ТРП**). Но с другой стороны, именно благодаря цепному механизму в процессах ТРП чрезвычайно высока тенденция перехода от образования разветвленных продуктов полимеризации (типа растворимых ГРП) к сетчатым (типа микро- и макрогеля), неплавким и нерастворимым. Так, например, критическая конверсия $C_{кр}$ (или, иными словами, гель-точка), при которой полимеризационная система переходит в гель, в случае радикальной по-

лимеризации (мет)акриловых мономеров M_2, содержащих по две кратные (полимеризационноспособные) связи, при обычных скоростях инициирования $w_i \simeq 10^{-6}$–10^{-8} моль/л с настолько сдвинута в область малых конверсий $C_{кр} \longrightarrow 0$, что экспериментально ее удается измерить только с точностью до верхней границы $C_{кр} < 0.01$. Уточнение $C_{кр}$ расчетом по формулам теории гелеобразования [10, 35–39] приводит к величине $C_{кр} \simeq 10^{-4}$. Иными словами, при обычных условиях синтез ГРП из M_2 методом ТРП возможен только с выходом меньшим 1%. Если же исходным мономером для синтеза ГРП служит еще более полифункциональный, чем M_2, мономер, например M_m (где $m > 2$), то величина $C_{кр}$ еще более уменьшается.

Из теории гелеобразования [10, 35–39] возникает два основных направления изменения условий ТРП, приводящих к увеличению $C_{кр}$ (а следовательно, и выхода ГРП): это снижение средней функциональности Ф исходных мономеров и уменьшение средней длины P растущих полимерных цепей (в данном случае P – число звеньев, т.е. длина материальных цепей, в отличие от длины кинетических цепей ν)[3]. Чтобы уменьшить Ф в случае молекул M_2, необходимо разбавлять M_2 мононенасыщенным (несеткообразующим) мономером M_1, имеющим в молекуле лишь одну полимеризационноспособную двойную связь. Однако при этом имеется ограничительное условие по составу смеси $[M_2]/[M_1]$: как только разбавление мономером M_1 достигает такого уровня, что в цепях, состоящих из P звеньев, содержание M_2 станет ниже трех, коэффициент разветвления в образующемся ГРП станет меньше двух и дальнейшее разбавление приведет к образованию слабо разветвленных полимеров, не обладающих свойствами ГРП. На примере смеси мономеров $M_1 + M_2$ типа (мет)акрилатов легко показать, что при обычных $w_i \simeq 10^{-7}$ моль/л с величина $P \simeq 10^4$ звеньев, а $C_{кр} \longrightarrow 1$ (и соответственно выход ГРП $\longrightarrow$ 100%) при мольном составе смеси $[M_2]/[M_1] \longrightarrow 10^{-5}$. Следовательно, если разбавление мономером M_1 довести до такой степени, что выход растворимого продукта полимеризации повысится до 100%, то этот продукт окажется практически неразветвленным (каждая цепь из 10^4 звеньев будет содержать в среднем по 0.1 звена разветвляющего мономера M_2).

При уменьшении разбавления до уровня $[M_2]/[M_1] = 3 \times 10^{-4}$, обеспечивающего коэффициент разветвления, равный двум, величина $C_{кр}$ снижается до 0.1 (выход ГРП всего 10%). Но даже если удовлетвориться столь малым выходом, то все равно следует иметь в виду, что образующийся при этом ГРП будет существенно отличаться по топологии от типичных ГРП, синтезированных и широко апробированных к настоящему времени. Это топологическое отличие состоит в очень большой длине участков цепей между соседними разветвлениями (так называемых межузловых цепей): в среднем два разветвления на цепь длиной $P = 10^4$ звеньев, т.е. длина межузловых цепей будет близка к 10^3 звеньев. Синтез и исследование ГРП с варьируемой длиной межузловых цепей показали [142], что при длине, превышающей несколько десятков звеньев, свойства ГРП сближаются со свойствами обычных линейных полимеров аналогичной ММ.

Поэтому для успешного решения проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией подход, основанный на разбавлении полифункциональных мономеров M_m монофункиональными M_1, используется лишь как дополнительный, а основным служит разработка способов уменьшения величины P до нескольких звеньев.

Ниже приведены наиболее эффективные подходы такого рода, позволяющие успешно решать проблемы синтеза ГРП радикальной полимеризацией.

Регулирование длины цепи путем варьирования скорости инициирования

Из теории цепных реакций следует, что длина цепи уменьшается с ростом скорости инициирования w_i. Расчеты показали, что для достижения $P \simeq 3$ необходимо вместо обычно используемых концентраций инициатора $[I] \leq 10^{-2}$ моль/л увеличивать это значение минимум на два порядка, т.е. использовать $[I] \geq 1$ моль/л, соизмеримые с концентрацией мономеров.

Очевидно, что синтезируемые в данных условиях ГРП будут неизбежно содержать большое количество фрагментов инициатора как в межузловых, так и в концевых цепях.

[3] Добавки агентов передачи цепи уменьшают лишь величину P, не влияя при этом на ν.

Успешный синтез ГРП таким способом впервые осуществлен группой японских исследователей под руководством T. Sato [8, 143–148] в 2002–2004 гг. из мономеров M_2 типа диметакрилатов и дивинилбензолов (в некоторых случаях с разбавлением M_1) в присутствии в качестве инициатора диметил-2,2-азо-*бис*-изобутирата (**ДАБИБ**) (с добавкой в некоторых случаях ингибиторов). Авторы назвали разработанный ими процесс синтеза ГРП радикальной полимеризацией с внедрением фрагментов инициатора.

Хорошо охарактеризованные (с применением арсенала самых современных методов исследования свойств ГРП) продукты получены сополимеризацией дивинилбензола (M_2) с этилстиролом (M_1), инициированной ДАБИБ в присутствии бензилоксииминоацетата в качестве замедлителя при 70–80°C (время полного превращения $t_п$ = 8–24 ч) [143], и сополимеризацией диметакрилата этиленгликоля (M_2) с N-метилметакриламидом (M_1), инициированный ДАБИБ при 70–80°C ($t_п$ = = 1–12 ч) с выходом 46–50% [147]. В качестве разветвляющих агентов M_2 кроме дивинилбензола [145] и диметакрилата этиленгликоля [144, 148] был использован также дивиниладипинат [8, 146].

В настоящее время не представляется возможным оценить перспективу метода T. Sato в прикладном аспекте, его конкурентноспособность, так как из публикаций [8, 143–148] неясно, насколько трудоемкой и сложной является процедура выделения ГРП из 50%-ной смеси сопутствующих продуктов. При этом очевидными недостатками метода являются необходимость проведения синтеза в очень разбавленных растворах и большой расход инициатора. Несомненными достоинствами метода являются его универсальность и высокая скорость процесса. Универсальность заключается в возможности получить указанным методом ГРП с любым типом функциональных групп, имеющихся у огромного ассортимента компонентов радикальной сополимеризации M_1 и M_2. Например, только для одного класса M_1-мономеров, метакрилатов формулы $CH_2{=}C(CH_3)COOR$, известны соединения с различными R от алкилов с широко варьируемой длиной и степенью разветвленности карбоцепочек до R, содержащих в своей химической структуре атомные группы –OH, $-NH_2$, $-HC\underset{O}{\diagdown\diagup}CH_2$ плюс еще метакрилаты – носители атомных групп $-C(O)NH_2$ и –COOH (метакриламид и метакриловая кислота).

Регулирование длины цепи добавками агентов и катализаторов передачи цепи

Другой путь уменьшения длины цепи до значений, приемлемых для синтеза ГРП, – интенсификация актов передачи цепи. Этот путь широко использован группой английских ученых под руководством D.C. Sherrington [149–153] При этом передача цепи осуществлялась двумя способами – традиционным и нетрадиционным. Первый – введение добавок веществ П, способных реагировать с радикалом-носителем цепи R с образованием нового также активного радикала $R_п$, инициирующего новую материальную цепь. При этом сами молекулы П погибают, и, следовательно, расход П составляет 1 молекулу на цепь. Из расчетов следует, что для осуществления P = 3–5 звеньев необходимы величины $k_п$[П] лишь в 3–5 раз меньше значений $k_р$[M] (при обычных скоростях инициирования $w_i \simeq 10^{-7}$ моль/л с, в отсутствие ингибиторов). Здесь $k_п$ и $k_р$ – константы скорости передачи и роста цепи. Иными словами, необходимы либо большие $k_п > k_р$ (при малых [П] $\ll$ [M]), либо при $k_п < k_р$ большие [П], соизмеримые с [M]. Вариант $k_п > k_р$ для синтеза ГРП очень неудобен. Легко показать[4], что расход П в данном случае будет опережать расход M, и потребуется непрерывная подпитка П по ходу полимеризационного процесса для поддержания P = = const. Значит, остается вариант применения необычно больших концентраций П или нетрадиционный подход, основанный на использовании явления катализа передачи цепи, открытого нами [7, 154] более двух десятилетий назад и в настоящее время нашедшего широкое применение в мировой науке и практике.

---

[4] Решение системы дифференциальных уравнений $-\frac{d[M]}{dt} = k_р[M][\dot{R}]$ и $-\frac{d[П]}{dt} = k_п[П][\dot{R}]$ дает $[П] = [П]_0 - (1 - C)^{k_п/k_р}$, где $C = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$ – конверсия мономера.

D.C. Sherrington с сотрудниками для синтеза ГРП методом трехмерной радикальной (со)полимеризации использовал оба подхода – и традиционный с применением больших концентраций П, и катализ передачи цепи.

Явление катализа передачи цепи было обнаружено нами на примере полимеризации метилметакрилата в присутствии очень малых (каталитических) добавок соединений типа органических макроциклических комплексов кобальта CoL (порфиринов и фталоцианинов кобальта и кобалоксимов). Оказалось, что добавки 10^{-6}–10^{-5} моль/л CoL снижают длину цепей в 10–100 раз, что соответствует в данном случае соотношению $k_п \gg k_р$. Но при $k_п \gg k_р$ действие CoL должно бы быстро исчерпаться уже на самых ранних стадиях полимеризации из-за опережающего расхода CoL по сравнению с М. Однако этого не происходило, и CoL действовал на всем протяжении полимеризационного процесса не расходуясь (о чем свидетельствовали измерения M_n полимеров на различных стадиях полимеризационного процесса) и, следовательно, вел себя как катализатор.

Детальное исследование [155] процесса катализа передачи цепи различными методами (ГПХ, ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопия и другие) позволило установить следующий механизм катализа:

$$\dot{R} + CoL \rightleftharpoons [RCoL] \xrightarrow{-R} [HCoL] \longrightarrow CoL + \dot{H}$$

$$\dot{H} + M \longrightarrow \dot{R}$$

Полиметакрилатная цепочка R с концевой двойной связью типа $\sim\!CH_2-C(=CH_2)(COOCH_3)$, отличающейся от метакрильной двойной связи $CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$, образуется в результате диспропорционирования радикала-носителя цепи $\dot{R}$, акцептированного CoL в виде комплекса [RCoL] с последующим превращением в гидрид CoL, который чрезвычайно нестабилен и практически мгновенно распадается с выделением атомарного водорода и исходного CoL. Образовавшийся $\dot{H}$ исключительно активен и немедленно генерирует новую цепь $\dot{R}$.

Дальнейшее развитие области катализа передачи цепи [156] привело к созданию новых более высокоэффективных комплексов CoL и к разработке многочисленных вариантов практического использования самого катализа передачи цепи.

D.C. Sherrington с сотрудниками использовал подход, основанный на интенсификации передачи цепи обоими методами: и применением больших концентраций П (додецилмеркаптан), и использованием явления катализа передачи цепи. В качестве разветвляющего мономера M_m (где $m = 2$ или 3) фигурировали ди- и три(мет)акрилаты и дивинилбензол, а в качестве M_1 – метилметакрилат [149–153]. Температура сополимеризации 70–80°C, инициатор обычный (ДАК) в концентрациях ~5×10^{-2} моль/л, величина $w_i = 5 \times 10^{-7}$ моль/л с также типичная для радикальной полимеризации. Реакционная среда – слабо полярные растворители (как правило толуол) в концентрации ~60 об. %; выход сополимеров ~90% за 16 ч. Концентрация П во всех случаях выбиралась равной концентрации M_2. Величины $k_п$ (л/моль с) равны ~300 для метакрилатов и ~3500 для акрилатов (величины $k_р$ были соответственно ~500 и ~2000). При замене П на катализатор передачи цепи (комплекс BF_3 с кобалоксимом кобальта) эффективная величина $k_п$ увеличивалась до $(1.5–2) \times 10^7$ л/моль с, что позволяло ограничиться очень малыми добавками катализатора, меньшими, чем [П], в 10^5 раз.

Синтезирован широкий ассортимент сополимеров с выраженным комплексом свойств, характерных для гиперразветвленных структур, что дает основание причислить их к классу ГРП. Ранее было обнаружено [142], что для типичных ГРП с ростом длины межузловых цепей до 10–15 углеродных атомов характеристические свойства ГРП исчезают. В случае сополимеров, синтезированных D.C. Sherrington с сотрудниками, длина межузловых цепей превышает 20–30 атомов С (согласно нашим расчетам по величинам $k_п$[П]). По-видимому, следует полагать, что топологическая структура, образующаяся в условиях радикальной сополимеризации в системах $M_1 + M_2 + П$, представляет собой новый вариант ГРП.

Были синтезированы систематические ряды ГРП с целенаправленно проварьированными параметрами (ММ, число генераций, степень разветвленности, функциональность) и прослежено их влияние на некоторые свойства. В качестве основных функциональных групп во всех случаях обнаружены кратные связи, вследствие чего синтезированные ГРП обладают выраженной реакционной способностью в реакциях радикальной (со)полимеризации, а также могут служить объектом дальнейшей модификации, например, путем присоединения аминов по реакции Микаэля.

Отсутствуют данные о каких-либо аспектах возможного практического применения ГРП данного типа. Перспектива их промышленного производства представляется вполне реальной, судя по достаточно простой процедуре синтеза. О явном нацеливании группы D.C. Sherrington на эту перспективу свидетельствует тематика публикаций 2006 г.: разработка метода получения ГРП сополимеризацией метилметакрилата с дивинилбензолом в водных эмульсиях [157]. Очевидно, что замена органических растворителей на воду в качестве реакционной среды существенно улучшит технологичность процесса (экологическую и пожарную безопасность, экономику).

Синтез ГРП, основанный на внутрицепных реакциях радикала-носителя цепи, ограничивающих рост полимерных (материальных) цепей

В самое последнее время было установлено, что кроме известных реакций передачи цепи в процессах радикальной полимеризации возможны и другие, нетривиальные радикальные реакции, также приводящие к ограничению длины полимерных цепей.

Впервые признаки существования таких реакций были обнаружены очень давно при исследовании термической (в отсутствие вещественных инициаторов) полимеризации стирола [158–161]. Однако установить их детальный механизм, использованный затем для синтеза ГРП [162], удалось только в самое последнее время [163] путем применения сложного методического комплекса, включавшего наряду с ГПХ и ЯМР ^{13}C (300 МГц) и новейший вариант масс-спектрометрии (MALDI-TOF). Это дало возможность в процессе полимеризации стирола при 260–349°C измерить ММР продуктов и идентифицировать обе концевые группы олигомерных цепей.

В результате расшифровки химической структуры всех продуктов полимеризации (включая идентификацию концевых групп олигостиролов) было показано, что при высокотемпературной полимеризации стирола основным механизмом ограничения растущих полимерных цепей является внутрицепная атака концевым радикалом-носителем цепи пятого углеродного атома с отрывом H (возможна также атака третьего углеродного атома). В результате образуется радикал с внутрицепной свободной валентностью, распадающийся затем по одной из соседних углерод-углеродных связей. Кроме того, оказалось [164–167], что полимерные цепи с концевыми двойными связями способны реагировать с радикалом-носителем цепи по механизму так называемого присоединения–фрагментации.

Вклад обнаруженных новых реакций самоограничения длины полимерных цепей растет с повышением температуры полимеризации. Было показано [162, 168–170], что при соответствующем выборе времени τ пребывания реагентов в реакторе можно проводить полимеризацию при столь высокой температуре (260–340°C), что, с одной стороны, получаются полимеры с суперкороткими цепями (меньше 10 звеньев), с другой стороны, не успевают развиться побочные процессы высокотемпературной химической деструкции полимеров и мономеров. Очевидно, что наиболее удобным типом реактора с регулируемой величиной τ является проточный реактор. Приведенные выше данные были использованы в качестве базовых для разработки способа синтеза ГРП высокотемпературной сополимеризацией стирола с дивинилбензолом (**ДВБ**) [162, 168–170]. Синтез ГРП проводили в проточном реакторе. Варьированием температуры, времени и концентрации (c_2, мас. %) ДВБ (коммерческая смесь 80% изомеров *п*-ДВБ и *м*-ДВБ с 20% стирола), а также концентрации растворителя (0–15% ароматиче-

ских углеводородов с температурой кипения 100°С) подбирались оптимальные условия синтеза. Выбор c_2 осуществляли по зависимости M_w полимера от c_2 при фиксации остальных условий (величины M_w определяли, к сожалению, лишь методом ГПХ-1 с рефрактометрическим детектором и поэтому не являются строго количественными). Приближение к критической конверсии $C_{кр}$ (точка геля) проявлялось как резкое увеличение темпа роста M_w с увеличением c_2. В специальных экспериментах по ГПХ-исследованию зольфракций о приближении $C_{кр}$ судили по изменению знака первой производной функции $M_w = f(c_2)$ с "плюс" на "минус" при определенной концентрации разветвляющего мономера. Эта концентрация (равная 0.106 мас. % ДВБ при 316°С, τ = 15 мин и 15 мас. % растворителя) отождествлялась с критической конверсией $C_{кр}$ (гель-точкой).

В работе [162] получены систематические данные по влиянию условий сополимеризации, контролирующих величину M_w образующихся сополимеров, в виде нескольких серий кривых $M_w = f(c_2)$. Очевидно, что эти данные могут служить в качестве базовых как для оптимизации синтеза ГРП, так и для прогнозирования его результатов при заданных условиях сополимеризации.

Измерение ММР сополимеров показало, что оно при всех степенях разветвления широкое и непрерывно уширяется с ростом разветвленности (с увеличением c_2). С учетом применения в данном случае методики ГПХ-1 (без детектора светорассеяния), занижающей результаты измерений из-за уменьшенных гидродинамических объемов разветвленных макромолекул по сравнению с линейными аналогами с той же ММ, следует ожидать, что в действительности ММР синтезированных сополимеров будет еще шире за счет сдвига в высокомолекулярную область.

Авторы [162, 168, 169] показали, что разработанный ими метод синтеза ГРП является высокоэкономичным и вполне конкурентоспособным, с перспективой реализации в промышленном масштабе. Но пока еще отсутствуют данные о ценных и полезных свойствах ГРП данного класса, во всяком случае, опубликованные.

"ЖИВАЯ" РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК РЕАКЦИЯ СИНТЕЗА ГРП

Режим "живых" цепей в радикальной полимеризации существенно трансформирует механизм роста макромолекул с цепного ("мгновенного") на ступенчатый ("медленный"). "Мгновенный" обозначает, что время развития цепи $\tau_р$ от зарождения (инициирования) до гибели (необратимого обрыва, линейного или квадратичного) несоизмеримо мало по сравнению с временем развития полимеризации $t_к$ от нулевой конверсии до конечной, т.е. $\tau_р \ll t_к$. Поэтому процесс протекает как накопление в течение $t_к$ цепей определенной длины ν, образующихся "мгновенно" ($\tau_р \ll t_к$) после каждого акта инициирования, и текущая скорость полимеризации w выражается как произведение текущей скорости инициирования w_i на текущую длину цепи ν:

$$w = w_i \nu$$

Термин "медленный" обозначает, что среднее время роста цепи от зарождения до необратимой гибели $\tau_р$ соизмеримо с $t_к$ (обычно $\tau_р \geq t_к$). Иными словами, цепь удлиняется непрерывно в ходе полимеризационного процесса и прирост конверсии происходит не за счет накопления цепей определенной длины ν, а в результате суммирования приростов всех цепей, зародившихся практически в одно и то же время при $t \longrightarrow 0$ ("мгновенное" инициирование). И самое главное: каждый акт прироста цепи имеет высокий активационный барьер E_ν, соизмеримый с активационным барьером элементарного акта инициирования цепей E_i, т.е. $E_i \simeq E_\nu$. Поэтому каждый акт прироста цепи происходит только после акта реинициирования. В таком смысле цепная, по существу, реакция роста макромолекул идентична ступенчатой реакции полиприсоединения типа поликонденсации, миграционной полимеризации и т.д.

Поскольку именно ступенчатая полимеризация (поликонденсация) мономеров типа AB_2 представляет собой наипростейший вариант синтеза ГРП, это обстоятельство делает перспективным использование "живой" радикальной полимеризации для получения ГРП, при условии синтеза (заранее или непосредственно в (со)полимериза-

ционной системе, in situ) такого исходного ненасыщенного мономера, который будет полимеризоваться подобно AB_2.

Легко убедиться, воспользовавшись формулами из работ [10, 35–39] для определения критической конверсии $C_{кр}$ в процессах "живой" радикальной (со)полимеризации, что простым сочетанием мононенасыщенного мономера (M_1) с разветвляющим (полиненасыщенным) сомономером M_m (m – число двойных связей в молекуле) невозможно решить проблему синтеза ГРП методом "живой" радикальной полимеризации. Несмотря на явно выраженный ступенчатый механизм последней, величина $C_{кр}$ оказывается неприемлемо низкой ($C_{кр}$ < 5%), если задаваться разумной величиной степени разветвленности сополимеров. При более или менее приемлемых величинах $C_{кр}$ < 50% степень разветвленности сополимеров оказывается столь низкой, что их уже нельзя квалифицировать как ГРП.

В 1995 г. Hawker и Frechet с сотрудниками [171–173] впервые решили проблему синтеза мономера AB_2, полимеризующегося по механизму "живой" радикальной полимеризации. Синтезированный ими мономер при 120–130°C полимеризовался по механизму "живой" радикальной полимеризации подобно AB_2 за счет обратимой гомолитической диссоциации связи NO–C и последующих реакций ступенчатого присоединения образовавшегося углеродцентрированного радикала к двойной связи следующей молекулы. Эти реакции хорошо известны и детально изучены в рамках так называемого алкоксиаминного механизма "живой" радикальной полимеризации [6].

Оригинальный вариант "живой" радикальной полимеризации для синтеза ГРП был предложен в 2000 г. Voit [174] с использованием в качестве исходного мономера типа AB_2 соединения, способного под действием УФ-облучения генерировать свободные радикалы, выполняющие в данном случае функцию обратимого ингибитора.

Наиболее серьезное развитие синтеза ГРП "живой" радикальной полимеризацией функционализированных стиролов получило направление (см. следующий раздел), связанное с использованием соединений типа стиролов, замещенных в *пара*-положении атомной группой CH_2–S–C(S)N(C_2H_5)$_2$.

Получение ГРП "живой" радикальной полимеризацией функционализированных акрилатов и метакрилатов базируется на мономерах, синтез которых описан в литературе [175–185].

Авторы многочисленных обзоров, появившихся в области ГРП в последнее время, объединяют процессы синтеза ГРП на основе функционализированных мононенасыщенных мономеров с функциональной группой, участвующей в формировании разветвлений, в отдельный класс реакций "винильной полимеризации с самоконденсацией". Этот термин настолько часто используется, что его аббревиатура SCVP иногда в публикациях даже не расшифровывается. Однако, поскольку "самоконденсация" может в данном случае протекать по различным механизмам, мы полагаем данную классификацию необоснованной и пользоваться ей не будем.

СИНТЕЗ ГРП И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ "ЖИВОЙ" РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТНЫЕ АТОМНЫЕ ГРУППЫ

Это направление синтеза ГРП оказалось чрезвычайно результативным, позволившим разработать стратегию дизайна гиперразветвленных макромолекул усложненной топологической архитектуры, которые именуются специальным термином "наноструктурированные полимеры". Последние находят применение в самых современных областях техники, например в микроэлектронике в сочетании с наночастицами Ag или Cu в качестве полимерных плазмонов. Родоначальником направления "живой" радикальной полимеризации, базирующегося на использовании соединений с диалкилдитиокарбаматными группами, является T. Otsu с сотрудниками [186–188]. Основные результаты многолетних исследований этой группы японских ученых обобщены в двух обзорах [189, 190].

Японские ученые под руководством K. Ishizu использовали результаты вышеупомянутых исследований для разработки нового направления

синтеза ГРП [191–204]. В качестве исходных мономеров ими были синтезированы стирол и метилметакрилат с N,N-диэтиламинодитиокарбамильными (ДК) группами.

Фотополимеризацией (УФ-облучение) этих мономеров в 50%-ных растворах (бензол и т.д.), протекающей по механизму "живой" радикальной полимеризации, установленному T. Otsu [189, 190], удается синтезировать гиперразветвленный ПС и полиметилметакрилат с ДК-группами на концах цепей.

Поскольку цепи с концевыми ДК-группами, согласно механизму T. Otsu, являются "живыми" цепями, открывается возможность их дальнейшего наращивания введением добавок любых других виниловых мономеров после полного исчерпания исходных мономеров. В результате на основе первичных ГРП можно синтезировать вторичные наноструктурированные полимеры, например звездообразные наноразмерные макромолекулы с длинными привитыми цепями [193, 198], наноцилиндры [192] и другие наноструктурированные полимеры усложненной топологической архитектуры [191]. В ряде случаев для синтеза последних не обязательно проводить фотополимеризацию как первую стадию процесса. При фотооблучении ДК-группы обратимо диссоциируют, поэтому обязательно образуются разветвленные макромолекулы. В тех случаях, когда в качестве заготовки для наноструктурированного полимера (случай наноцилиндра) необходима линейная исходная макромолекула с "живыми" точками роста в обрамлении карбоцепей, проводится темновая полимеризация в присутствии обычных инициаторов (например, 2,2'-азо-*бис*-(4-метил–2,4-диметилвалеронитрила), как в работе [192], а уже затем фотополимеризация полимера-заготовки осуществляется в присутствии любого другого мономера, выбранного для формирования данной наноструктуры. Рассматриваемый подход имеет еще одно преимущество: ДК-группы как агенты "живой" радикальной полимеризации нечувствительны к природе двойной связи в виниловых мономерах в отличие, например, от алкоксиаминов. Универсальность ДК-групп позволяет сочетать названные выше мономеры при синтезе ГРП с виниловыми мономерами, содержащими в молекулах любые функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, аминные, амидные и т.д.) и, таким образом, вводить их в молекулы ГРП.

K. Ishizu с сотрудниками этим методом были синтезированы гиперразветвленные ПС [202, 203], ГРП с чередующимися стирол-малеинатными [199] и стирол-малеимидными [197] звеньями, гиперразветвленные полиметакрилаты [194, 195, 204]. Синтез ГРП усложненной молекулярной архитектуры (наноструктурированных полимеров) приведен в работах [191–193, 200]. Получены макромолекулы типа наноцилиндров с гиперразветвленными боковыми цепями [192].

В работе [200] описана модификация ГРП, синтезированного фотополимеризацией диэтилдитиокарбаматных стиролзамещенного мономера, путем использования его как полимера-заготовки для последующей фотополимеризации в присутствии 1-винил-2-пирролидона. ДК-группы в макромолекулах полимера-заготовки при этом служат центрами прививки поливинилпирролидоновых цепей. Образуется амфифильный ГРП усложненной топологической архитектуры с гидрофильными привитыми цепями и гидрофобным каркасом.

В другой работе [193] ГРП, синтезированный фотополимеризацией того же мономера, был модифицирован прививкой поли-*трет*-бутилметакрилатных цепей с последующим гидролизом сложноэфирных групп. Полученный таким образом привитой ГРП с длинными карбоксилсодержащими цепями представлял собой звездообразные наносферы с сильно полярными лучами. Дальнейшее усложнение такой наноструктуры было выполнено за счет электростатического взаимодействия с поли-4-винилпиридином и частично кватернизированным поли-4-винилпиридином.

В работе [198] описан синтез линейных гидроксилсодержащих цепей с "живыми" концевыми группами путем УФ-фотополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата в присутствии 2-(N,N-диэтилдитиокарбамил)изомасляной кислоты в качестве фотоинициатора. Образующиеся при этом гидрофильные цепи с группами OH на каждом звене и концевой ДК-группой пригодны в ка-

честве структурных элементов при синтезе топологически сложных макромолекул.

В обзоре [191] приведены многочисленные примеры химического конструирования таких макромолекулярных структур. Особое внимание уделено структурам (ГРП и наноструктурированные полимеры типа жестких стержней и щеткоподобной формы), которые остаются не агрегированными даже в очень концентрированных растворах. Это свойство сохраняться в виде отдельных макромолекул является чрезвычайно ценным и востребованным как в технологии литьевого формования (полимерные добавки, не ухудшающие реологические характеристики исходных неотвержденных композиций), так и в самых современных областях техники (нанокапсулы для частиц Ag и Au в полимерных плазмонах, равномерное распределение частиц в нанокомпозитах и т.д.).

Следует особо отметить, что все ГРП и наноструктурированные полимеры, полученные исследовательской группой K. Ishizu, охарактеризованы с использованием комплекса самых современных методов, определены все возможные молекулярные параметры макромолекул, тщательно исследованы их свойства.

СИНТЕЗ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОРОДА

Кислород является чрезвычайно эффективным акцептором углеродцентрированных свободных радикалов: значение константы скорости приведенной ниже реакции лежит в пределах $k_x = 10^6$–10^7 л/моль с

$$\dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_x} R\dot{O}_2 \qquad (8)$$

В случае радикальной полимеризации виниловых мономеров O_2 играет роль ингибитора, эффективность которого зависит от реакционной способности двойной связи данного мономера по отношению к радикалу $R\dot{O}_2$. Как правило, численное значение константы скорости реакции (9) k_2 в 10–100 раз меньше, чем константы k_p реакции (10)

$$R\dot{O}_2 + M \xrightarrow{k_2} \dot{R} \qquad (9)$$

$$\dot{R} + M \xrightarrow{k_p} \dot{R}, \qquad (10)$$

где $\dot{R}$ – углеродцентрированный радикал. Очевидно, что чем меньше величина k_2/k_p, тем выше эффективность O_2 как ингибитора. При $k_2/k_p = 1$ ингибирующий эффект O_2 исчезает вовсе. При $k_2/k_p < 1$ присутствие кислорода в полимеризационной системе уменьшает длину цепи и может быть использовано для этой цели в процессах синтеза ГРП вместо агентов передачи цепи типа макроциклических комплексов кобальта, а также вместо всех других способов укорачивания цепей, описанных в предыдущих разделах.

Более того, в присутствии кислорода в полимеризационной системе возникают процессы, квалифицируемые как радикально-инициированное окисление виниловых мономеров. Эти процессы хорошо изучены (см., например, монографию [205]) и приводят к формированию в образующихся полимерах кислородсодержащих функциональных групп: $>$COH, –C(O)OH, $>$COOH, $>$C–O–C$<$, $>$C–OO–C$<$, альдегидных и кетонных.

И, наконец, в присутствии кислорода в полимеризационной системе образуются вещества, являющиеся радикально-цепными инициаторами (пероксиды, гидропероксиды), поэтому резко снижается или вообще отпадает необходимость применения традиционных инициаторов.

Следовательно, использование при синтезе ГРП самого доступного и дешевого реагента – кислорода воздуха – открывает возможность одновременно и регулировать длину цепи (и соответственно степень разветвленности), и формировать в макромолекулах ГРП кислородсодержащие функциональные группы (плюс снижение дозировки инициаторов или отказ от них).

Первые синтезы ГРП полимеризацией полиненасыщенных мономеров были выполнены [206–209] еще в начале 70-х годов XX века в ходе

исследования кинетики и механизма процессов окислительной полимеризации – направления полимерной науки, созданного и развивающегося в течение нескольких десятилетий под руководством М.М. Могилевича. В качестве полиненасыщенных мономеров были использованы непредельные олигоэфиры акрилового ряда с двумя, четырьмя и шестью двойными связями на молекулу. Полимеризацию проводили в массе при 80–100°С в течение 40–100 мин. С выходом 20–50% получены растворимые продукты, анализ которых (ИК-спектроскопия, ЯМР ^{1}Н высокого разрешения, химический анализ) позволил установить, что они представляют собой разветвленные макромолекулы, содержащие (в расчете на мономерное звено) 0.5–2.0 присоединенного кислорода (до 0.5 молекул на прореагировавшую двойную связь), а также до двух и более двойных связей и 0.2–0.8 карбоксильных групп. С высокой степенью вероятности можно утверждать, что были синтезированы ГРП. Однако в то время еще не открыты замечательные свойства сверхразветвленных полимерных структур, поэтому синтезированные продукты не охарактеризованы используемыми в настоящее время для идентификации ГРП специфическими методами.

Стратегия синтеза ГРП в присутствии кислорода воздуха разработана в Институте проблем химической физики РАН под руководством Г.В. Королева на основе математической модели процесса трехмерной окислительной полимеризации мономеров стирольного и метакрилатного ряда. Выбран реактор идеального смешения с регулируемым доступом кислорода воздуха.

Условия полимеризации (температура, концентрация мономеров, тип растворителя, тип и дозировка инициатора) выбираются на основе расчетов, основанных на математической модели процесса. Базовыми данными для математической модели служат константы скорости (или их комбинации) элементарных стадий процессов полимеризации [210–212], окислительной полимеризации [205, 209] и окисления [213], определявшиеся в течение нескольких десятилетий и перепроверявшиеся различными исследовательскими группами. Константы скорости, данные о которых в литературе отсутствуют, оценивались по методу Е.Т. Денисова [141]. В математической модели учтены все основные элементарные акты из известных механизмов полимеризации, окисления и окислительной полимеризации.

К настоящему моменту методом компьютерного эксперимента, проведенного С.А. Курочкиным (ИПХФ РАН, Черноголовка) в широком температурном интервале, получен пакет кинетических данных о процессе окислительной полимеризации, необходимый для экспериментальной реализации процесса синтеза ГРП.

ПРОБЛЕМА ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ГРП НА ИХ МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ВОСТРЕБОВАННЫЕ ПРАКТИКОЙ СВОЙСТВА ГРП И СПОСОБЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Необычная топологическая структура ядро–оболочка с очень высокой локальной концентрацией концов цепей в периферическом слое макромолекул и с очень высокой локальной концентрацией узлов разветвления в сердцевине является источником таких уникальных макроскопических свойств ГРП, как высокая растворимость и термодинамическая совместимость, высокая сорбционная способность в совокупности со способностью транспортировки веществ-сорбатов в средах, в которых сорбат нерастворим. Химическая структура макромолекул ГРП, определяющая природу функциональных групп в “оболочке”, а также длину и гибкость межузловых цепей в “ядре” является не менее существенным фактором формирования макроскопических свойств.

Чрезвычайное разнообразие вариантов практического применения ГРП базируется на столь же разнообразном ассортименте используемых ГРП, поскольку каждый конкретный вариант практического применения требует наличия у ГРП вполне конкретных свойств, определяемых химической и топологической структурой гиперразветвленных макромолекул. В связи с этим уделяется очень большое внимание исследованиям, касающимся идентификации тех химических и топологических структурных элементов ГРП, которые контролируют то или иное свойство. Исследуется связь структура–свойство в рядах ГРП с

последовательно варьируемыми структурными параметрами, в первую очередь такими, как тип функциональных групп, длина и гибкость межузловых цепей, число поколений, молекулярно-массовые характеристики макромолекул. В указанном направлении накоплен достаточно большой объем конкретной информации, позволяющий уже сейчас сделать некоторые обобщения, полезные для разработки методов формирования именно тех свойств, которые необходимо иметь ГРП для успешного применения в данной практической области.

Большой объем информации такого рода содержится в статьях D.C. Sherrington, T. Sato и K. Ishizu с сотрудниками, рассмотренных выше в разделах, посвященных синтезу ГРП. Эти исследователи синтезировали систематические объекты, осуществляли их химическую и топологическую характеризацию и определяли наиболее важные макроскопические свойства. В работе [142] изучено влияние длины химически идентичных межузловых цепей на комплекс отличительных макроскопических свойств ГРП и сделан следующий важный вывод: при увеличении длины цепей выше некоторого предельного значения уникальные отличительные свойства ГРП исчезают (речь идет в первую очередь о таких свойствах, как высокая растворимость, термодинамическая совместимость и высокая сорбционная способность в совокупности со способностью транспортировки веществ-сорбатов в средах, в которых сорбат нерастворим). Предельное значение для выбранной полиоксиэтиленовой структуры межузловых цепей оказалось равным ~10 звеньям.

Ниже рассмотрим наиболее систематические данные [11, 139, 140] типа структура–свойство, полученные на примере двух семейств ГРП, производимых в промышленных масштабах: семейства Boltorn (фирмы "Perstorp Speciality Chemicals AB", Швеция с филиалом в США, "Perstorp Polyols Inc.") и Hybrane ("DSM Fine Chemicals", Нидерланды).

ГРП типа Boltorn представляют собой полиэфиры, синтезированные поликонденсацией мономера AB_2 – 2,2-диметилолпропионовой кислоты (A – COOH, B – OH) – по реакции этерификации и соответственно несущие в качестве концевых функциональных групп, образующих "оболочку", гидроксилы. Рассматриваемая базовая серия включает марки H20, H30 и H40, различающиеся числом поколений (z = 2, 3 и 4 соответственно), числом функциональных групп OH (Ф = = 16, 32 и 64), величиной M_w (2100, 3500 и 5100), полидисперсностью M_w/M_n (1.3, 1.5 и 1.8), температурой стеклования T_g (31, 38 и 42°C) и вязкостью η расплава при 110°C (7, 40 и 110 Па с). Совокупное влияние факторов z, Ф, M_w и M_w/M_n проявляется в незначительном (но тем не менее систематическом) повышении T_g и в очень сильном росте η (при одновременном увеличении сразу всех факторов z, Ф, M_w и M_w/M_n). Очень сильное изменение T_g, η и растворимости ГРП серии "H" обнаружено при частичном замещении гидроксилов на другие функциональные группы. Так, например, частичная этерификация OH-групп в H20 алифатической монокарбоновой кислотой приводит к очень сильному уменьшению T_g и η.

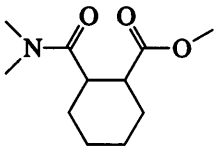
Замещение гидроксилов в ГРП серии "H" длинными алифатическими цепями, способными к кристаллообразованию, приводит к появлению вместо T_g выраженной температуры плавления, свидетельствующей о появлении кристаллической фазы. Расплав исходного H20 ведет себя как псевдотиксотропная (неньтоновская) жидкость. Разрушение тиксотропной структуры происходит лишь при больших скоростях деформирования. Очевидно, что причиной тиксотропии является сильное межмолекулярное взаимодействие за счет водородных связей, образуемых гидроксилами. Замещение ~50 мол. % гидроксилов неполярными алифатическими цепями способствует идеально ньютоновскому поведению. Обнаружено, что с увеличением z, Ф и M_w (при переходе от H20 к H40) отклонение от ньютоновского поведения уменьшается. Возможно, что главная причина этого – увеличение конформационных возможностей макромолекулярных ветвей, несущих OH-группы, при их удлинении (а следовательно, и повышение гибкости) с ростом z. В данном случае из-за накопления большого числа гидроксилов на периферии макромолекул ГРП появляется дополнительная возможность внутримолекулярной реализации водородных связей (вместо межмак-

ромолекулярных) за счет втягивания периферических гидроксилов внутрь макромолекул.

В результате частичного замещения гидроксилов в ГРП серии "Н" их свойства удается варьировать в широких пределах в соответствии с требованиями области применения.

В настоящем исследовании на примере ГРП семейства Boltorn в аспекте химической структуры проварьирована лишь природа концевых функциональных групп, а сам каркас макромолекул оставался неизменным.

В случае ГРП типа Hybrane была проварьирована и химическая структура каркаса. ГРП этого типа представляет собой гиперразветвленные полиэфирамиды, синтезируемые взаимодействием диизопропанола с ангидридом циклогександикарбоновой кислоты (базовый ГРП). Концевыми функциональными группами, образующими "оболочку", как и в случае Boltorn, служат гидроксилы. Повторяющееся звено (межузловая цепь) В имеет химическую структуру



ГРП семейства Hybrane в зависимости от конкретной марки характеризуются величиной $M_n = (1–5) \times 10^3$ (ММР – широкое) и представляют собой при нормальных условиях ($T \simeq 20°C$) либо вязкие жидкости, либо твердые легкоплавкие смолы. Они растворяются в большинстве органических растворителей умеренной полярности. В неполярных (углеводороды) или сильно полярных (вода) жидкостях данные ГРП растворяются только после соответствующей модификации (см. ниже). Полимеры стабильны до 250°C, устойчивы к гидролизу при pH 5–9, обладают выраженной способностью к биодеградации. Путем варьирования набора Ф, химической структуры В и величины M_n удается существенно влиять на следующие свойства: растворимость и термодинамическую совместимость, T_g, поверхностную активность (при использовании в качестве ПАВ) и на реологические свойства. Изменение набора Ф осуществляется этерификацией гидроксилов базового ГРП следующими кислотами: жирными кислотами, бензойной, метакриловой и функционализированными кислотами. В тех случаях, когда требуется растворимость в воде, специально синтезируются ГРП с концевыми функциональными группами $–N(CH_3)_2$ и –COOH. Замещение гидроксилов в базовом ГРП этерификацией жирной (лауриновой) кислотой резко снижает величину T_g. Частичное замещение (~50%) гидроксилов путем этерификации стеариновой кислотой приводит к катастрофическому уменьшению вязкости расплава.

Влияние химической структуры В на свойства ГРП семейства Hybrane изучали, меняя природу одного из исходных компонентов синтеза – ангидрида кислоты в следующем ряду: ангидриды циклогександикарбоновой, янтарной и фталевой кислот, а также ангидрид янтарной кислоты с заместителями $C_{12}H_{29}$ и более сложными.

Оказалось, что состав ангидридных фрагментов блока В очень сильно влияет на растворимость ГРП в воде: последовательное замещение ангидрида циклогександикарбоной кислоты в исходном составе на ангидрид янтарной кислоты на 20, 40, 60, 80 и 100% способствует переходу от полной нерастворимости последовательно к слабому, затем сильному набуханию, частичной и полной растворимости и, наконец, хорошей растворимости.

Вязкость в растворах и композициях также оказалась параметром, хорошо регулируемым с помощью варьирования В: так была достигнута рекордно низкая вязкость 50%-ных растворов ГРП. Очень низкий уровень η в случае ГРП по сравнению с линейными аналогами (что является общим свойством, присущим в большей или меньшей степени всем известным ГРП) открывает значительно более широкие возможности их технического применения, особенно в лакокрасочных составах и полимерных композитах.

Изменение природы концевых функциональных групп в случае Hybrane также привело к достижению некоторых рекордных показателей. При определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных Ф в макромолекулах ГРП семейства Hybrane они приобретают свойства ПАВ, причем очень высокоактивных. Например, при

этерификации части гидрофильных групп (гидроксильных) в базовом ГРП жирной кислотой с гидрофобной цепочкой C_{12} (лауриловой) он становится чрезвычайно высокоактивным ПАВ.

Активность ПАВ данного типа, мерилом которой служит поверхностное натяжение, чрезвычайно велика: эффект двукратного понижения последнего достигается уже при [ПАВ] $\simeq 10^{-2}$%. Высокая эффективность гиперразветвленных ПАВ в отличие от ПАВ других типов определяется следующими факторами: очень высокой локальной концентрацией полярных и неполярных групп в объеме одной макромолекулы, возможностью управлять соотношением этих групп в макромолекуле (в плане их оптимального баланса), низкой критической концентрацией мицеллообразования (параметр ККМ).

Соотношение гидрофильных и гидрофобных групп в макромолекулах является главенствующим фактором в определении еще одного свойства ГРП – способности адсорбироваться на поверхности твердых тел (включая полимеры) в виде чрезвычайно высокоплотных пленок (речь идет о плотности заполнения поверхности). Сплошное заполнение поверхности (без дефектов типа оголенных микроучастков), контролируемое современными методами, наблюдается уже при толщине пленки 7–10 нм. Аналогичное заполнение в случае линейных полимеров достигается лишь при толщине 10–20 мкм, т.е. в ~1000 раз (!) толще.

ГРП марки Hybrane уже используются в качестве материалов для электроники и микроэлектроники, для окрашивания (в качестве наноконтейнеров для молекул красителей), в качестве полимерных материалов стоматологического назначения, химикатов в текстильной, бумажной и нефтяной промышленности, в качестве детергентов, в производстве средств личной гигиены.

ГРП марки Hybrane в перспективе предполагается использовать также в качестве адгезивов, носителей (подложек) для катализаторов, вспенивающих и антивспенивающих агентов, эмульгаторов и деэмульгаторов, реологических добавок, диспергаторов, увлажнителей, ускорителей технологических процессов и т.д.

ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГРП С ПОЛИМЕРНЫМИ МАТРИЦАМИ. ГРП КАК МОДИФИКАТОРЫ СТЕКЛООБРАЗНЫХ И ПОЛУКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проблема взаимодействия ГРП с полимерными матрицами возникла, как это очень часто происходит с фундаментально-научными проблемами, в связи с развитием в полимерном материаловедении практики применения добавок ГРП в качестве высокоэффективных модификаторов. Наиболее развитыми в настоящее время являются два направления такого применения ГРП. Первое – введение добавок ГРП в конструкционные полимерные материалы с целью улучшения их физико-механических характеристик (в основном для уменьшения хрупкости за счет увеличения вязкости разрушения) и улучшения технологичности процесса изготовления материала (главным образом для снижения вязкости исходной смеси, из которой формируется изделие). Второе направление – применение добавок ГРП для создания функциональных полимерных материалов. В этом случае макромолекулы ГРП используются как наноконтейнеры, начиненные "гостевыми" молекулами функциональных веществ (хромотропов типа спиропиранов, сцинтилляторов, кластеров Au и других металлов, включающих несколько атомов, красителей и т.д.) и обеспечивающие идеально равномерное распределение соответствующих веществ в объеме функциональных материалов типа самозатеняющихся органических стекол-хамелеонов, датчиков излучений, полимерных плазмонов, окрашенных органических стекол и т.п.

В любом случае (в особенности при применении ГРП в качестве наноконтейнеров) необходимо знать, изменяется ли уровень молекулярной подвижности внутри макромолекул ГРП после того, как последние оказались заключенными в полимерную матрицу (стеклообразную или полукристаллическую). Иными словами, необходимо знать характер взаимодействия макромолекул ГРП (или их агрегатов, если при формировании матрицы неизбежна агрегация ГРП) с матрицами, поскольку эффективность модификации добавками ГРП решающим образом зависит от степени

сохранения автономности макромолекул ГРП. Действительно, в случае сохранения автономности гиперразветвленные макромолекулы или их агрегаты окажутся способными создавать в матрице наноразмерные очаги с заранее определенным комплексом свойств, заданных химической и топологической структурой выбранного ГРП.

Косвенно практически все многочисленные данные по модификации полимерных матриц добавками ГРП свидетельствуют в пользу сохранения автономности. Имеются и прямые доказательства этого факта [214, 215], полученные путем измерения температур стеклования самих ГРП (T_{g1}), полиэпоксидных полимерных матриц (T_{g2}, причем $T_{g2} > T_{g1}$) и полимерных матриц с добавками ГРП. Оказалось, что в последнем случае наблюдаются две четко разграниченных на температурной шкале области α-перехода (измерения проводили динамомеханическим методом по температурной зависимости $\mathrm{tg}\,\delta$): низкотемпературная вблизи T_{g1} и высокотемпературная вблизи T_{g2}. При этом интенсивность пика $\mathrm{tg}\,\delta$, соответствующего T_{g1}, возрастала с повышением концентрации добавки ГРП. Поскольку величины T_g определяются уровнем молекулярной подвижности, на основании данных, приведенных в работах [214, 215], можно утверждать, что ГРП (полиэфиры с концевыми гидроксильными группами) в полимерных (полиэпоксидных) матрицах сохраняют собственный уровень молекулярной подвижности, т.е. сохраняют автономность.

Для полукристаллических полимерных матриц наблюдается чрезвычайно интересный и необычный тип взаимодействия с ГРП: небольшие добавки ГРП в расплав кристаллизующихся полимеров (полиолефинов и поликарбонатов [216–224]) приводили в процессе кристаллизации к формированию очень мелких и почти равноразмерных сферолитов вместо крупных и разноразмерных, формирующихся в отсутствие ГРП. Соответственно резко улучшились физико-механические свойства матриц. Дополнительным положительным эффектом было значительное снижение вязкости расплавов, что существенно облегчало процесс формирования изделий.

Закономерности взаимодействия ГРП со стеклообразными полимерными матрицами детально и систематически исследованы одновременно в нескольких зарубежных лабораториях, оснащенных самой современной техникой, в основном на примере полиэпоксидных матриц. Наиболее представительными являются работы [214, 215, 225–233]. Результаты исследований на этапе до 2001 г. проанализированы и обобщены в обзоре [234].

Анализ всех перечисленных публикаций, касающихся проблемы взаимодействия ГРП со стеклообразными полимерными матрицами, приводит к следующему главному выводу.

В процессе формирования матрицы (полимеризационным путем в случае термореактивных систем или из раствора (расплава) в случае термопластов) добавка ГРП может либо оставаться в растворенном состоянии (если концентрация ГРП мала, а термодинамическое сродство к матричному полимеру велико), либо в результате микрофазоразделения частично или полностью (в зависимости от концентрации и уровня термодинамического сродства) агрегировать в виде достаточно мелких (2–5 микрон) монодисперсных сферических частиц, очень равномерно распределенных в объеме матрицы. Все без исключения авторы полагают (приводя убедительную аргументацию), что именно эти частицы ответственны за эффект снижения хрупкости матриц. Процессы микрофазоразделения свойственны полимерным модификаторам любого типа, а не только ГРП, но именно в случае ГРП, как следует из данных электронной микроскопии, образуется морфологическая структура с наиболее равномерным объемным распределением дисперсной фазы. Очевидно, что такая равномерность, являющаяся отличительной особенностью взаимодействия ГРП с матрицей, как раз и обеспечивает несоизмеримо более высокую эффективность добавок ГРП как модификаторов по сравнению с другими типами полимерных модификаторов.

Преимущества ГРП как высокоэффективных модификаторов в наибольшей степени проявляются в полимерных композитах с высокой степенью наполнения дисперсными частицами или волокнами и тем более в случае нанокомпозитов [235–238]. Действительно, при применении для упрочнения композитов высокодисперсных наполнителей (минеральные частицы, углеродные

микроволокнистые дисперсии и т.д.) основной проблемой является агрегация частиц нанонаполнителей, что приводит к их нежелательному укрупнению (эффективность наполнителей падает с увеличением размера частиц), с одной стороны, и к неравномерному распределению в полимерной матрице композита, с другой стороны. И укрупнение, и неравномерность распределения ограничивают эффект упрочнения. Агрегация усиливается с повышением концентрации наполнителя. На стадии, предшествующей формированию полимерной матрицы, агрегация наполнителя способствует увеличению вязкости исходной композиции, что осложняет необходимые технологические операции.

Применение ГРП является идеальным вариантом подавления агрегации из-за повышенного уровня термодинамической совместимости ГРП и возможности широкого варьирования набора функциональных групп на периферии макромолекул с целью обеспечения оптимального взаимодействия как с поверхностью наполнителей, так и с полимерной матрицей композита, при наилучшей по сравнению с другими полимерными добавками реологии исходной смеси.

Преимущества ГРП еще более возрастают, когда они применяются в нанокомпозитах, поскольку наноразмерные наполнители вследствие более развитой поверхности отличаются несоизмеримо более высокой склонностью к агрегации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Открытие уникальных свойств гиперразветвленных макромолекул привело к бурному развитию области ГРП в течение последнего десятилетия. К настоящему моменту разработаны многочисленные варианты синтеза разнообразных ГРП и методы их идентификации. Изучены топологические особенности макромолекул ГРП, ответственные за их самые важные отличительные свойства: высокий уровень растворимости и термодинамической совместимости, низкая вязкость растворов, устойчивость к агрегации в растворах (включая высококонцентрированные), способность служить в качестве наноконтейнеров для веществ, сорбированных внутри макромолекул. Главная топологическая особенность ГРП – высокая объемная концентрация звеньев цепей внутри макромолекул из-за разветвленности без сшивания, возрастающая с увеличением степени разветвления, и отсюда очень слабая по сравнению с линейными полимерами зависимость гидродинамического объема макромолекул от ММ, поскольку чем выше ММ, тем компактнее становится молекулярная упаковка. Такая компактная упаковка макромолекул ГРП и большое количество свободных концов цепей с функциональными группами на их периферии и является основной структурно-физической причиной появления у ГРП их уникальных свойств.

В области синтеза ГРП методами ступенчатой полимеризации (поликонденсации) к настоящему времени удалось успешно решить основные ключевые проблемы. В результате разработаны разнообразные варианты синтеза, в том числе настолько надежные и технологичные, что в кратчайшие сроки в Европе удалось запустить промышленное производство ГРП нескольких типов: алифатических полиэфиров и полиэфирамидов с разным числом каскадов разветвления и варьируемым набором концевых функциональных групп (гидроксильных в базовых типах и с различной степенью замещения гидроксилов на алифатические, эпоксидные и другие группы в модификатах).

Чрезвычайно быстро ГРП нашли применение в самых разнообразных областях техники, и везде с неизменным положительным эффектом. Особенно высокой эффективность ГРП оказалась в качестве модификаторов полимерных материалов (конструкционных, лакокрасочных, органических стекол, полимерных нанокомпозитов), полимерной основы материалов для электроники, микроэлектроники и источников тока нового поколения (изоляторов с рекордно низкой диэлектрической проницаемостью, полиэлектролитов, полупроводников, полимерных плазмонов), в качестве электрооптических материалов (включая солнечные батареи), наноконтейнеров функциональных добавок (красителей, фототропных и других веществ для оптических органических стекол), в качестве фармакологических наноконтейнеров в медицине, сенсоров для сверхчувствительных анализаторов химического и экологического назначения, наноразмерных реакторов

химического и биохимического назначения. Масштабы прогресса, связанного с применением ГРП, так велики, что это позволяет говорить о революции в полимерном материаловедении [239].

Несмотря на огромный массив данных, уже полученных в области ГРП, по-прежнему актуальными остаются следующие проблемы.

1. Создание методов химического конструирования макромолекул ГРП заданной топологической архитектуры, обеспечивающих синтез широкого ассортимента ГРП с целенаправленно варьируемой степенью разветвленности, функциональности, длиной и природой межузловых цепей. Особо следует отметить тенденцию разработки процессов синтеза ГРП методами радикальной (цепной) полимеризации, которая в отличие от ступенчатой позволяет в значительно более широких пределах варьировать как топологическую структуру макромолекул, так и набор функциональных групп.

2. Поиск простых и хорошо контролируемых реакций присоединения к функциональным группам ГРП, уже производимых в промышленных масштабах, для их химической модификации. При этом ставится цель, используя сравнительно узкий ассортимент промышленных ГРП, существенно расширить его для конкретных условий практического применения.

3. Разработка методов идентификации химической и топологической структуры, а также молекулярных параметров макромолекул ГРП.

4. Установление корреляции свойств молекулярного уровня ГРП (химическая и топологическая структура, молекулярные параметры, функциональность) с макроскопическими свойствами (термодинамическая совместимость, сорбционная способность, устойчивость к ассоциативному взаимодействию и т.д.).

5. Проблема взаимодействия макромолекул ГРП со стеклообразными (полиэфирными, полиэпоксидными, полиметакрилатными и т.п.) и полукристаллическими (полиолефиновыми, полиамидными и т.д.) полимерными матрицами. Решение этой задачи является необходимым условием для разработки научных основ модификации конструкционных полимерных материалов добавками ГРП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 11. P. 2718.
2. *Aulenta F., Hayes W., Rannard S.* // Eur. Polym. J. 2003. V. 39. № 9. P. 1741.
3. *Бочкарев М.Н., Каткова М.А.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 1106.
4. *Семчиков Ю.Д.* // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 12. С. 45.
5. *Gao C., Yan D.* // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 183.
6. *Королев Г.В., Марченко А.П.* // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
7. *Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 12. С. 1974.
8. *Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 5. P. 1627.
9. *Campbell J.D., Teymour F., Morbidelli M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 752.
10. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Хим. физика. 2002. Т. 21. № 1. С. 58.
11. Properties and Applications of Boltorn, Dendritic Polymers/Ed. by Pettersson B. Sweden: Perstorp Speciality Chemicals AB, 2001.
12. *Разуваев Г.А., Богуславская Л.С., Барабашина Р.А.* // Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. № 8. С. 1601.
13. *Бочкарев М.Н., Силкин В.Б., Майорова Л.П., Разуваев Г.А., Семчиков Ю.Д., Шерстяных В.И.* // Металлоорган. химия. 1988. Т. 1. № 1. С. 196.
14. *Bochkarev M.N.* // Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1989. V. 55. № 1. P. 170.
15. *Бочкарев М.Н., Семчиков Ю.Д., Силкин В.Б., Шерстяных В.И., Майорова Л.П., Разуваев Г.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 643.
16. *Семчиков Ю.Д., Зайцев С.Д., Каткова М.А., Бочкарев М.Н., Жерненков М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 9. С. 1464.
17. *Захарова О.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1573.

18. *Бочкарев М.Н., Брежнева И.И., Каткова М.А., Семчиков Ю.Д., Максимов Г.А., Гущина Ю.Ю., Витухновский А.Г., Лепнев Л.С.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 104.

19. *Лебедев Б.В., Смирнова Н.Н., Цветкова Л.Я., Пестова И.И., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 849.

20. *Зайцев С.Д., Туршатов А.А., Павлов Г.М., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н., Захарова О.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1443.

21. *Пестова И.И., Ханов Е.Н., Куликова Т.И., Курский Ю.А., Хоршев С.Я., Муштина Т.Г., Зайцев С.Д., Семчиков Ю.Д., Бочкарев М.Н.* // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1438.

22. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.

23. *Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 423.

24. *Рябков М.В., Быкова Т.А., Лебедев Б.В., Горбацевич О.Б., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1531.

25. *Drohmann C., Möller M., Gorbatsevich O.B., Muzafarov A.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 4. P. 741.

26. *Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Gordeliy V.I., Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Krykin M.A., Ozerina L.A., Shumilkina N.A., Islamov A.K., Sharipov E.Y., Mukhamedzynov R.I.* // Macromol. Symp. 2003. V. 195. P. 171.

27. *Быстрова А.В., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. V. 47. № 8. С. 1452.

28. *Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.

29. *Бузин П.В., Яблокова М.Ю., Кузнецов А.А., Смирнов А.В., Абрамов И.Г.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей Йошкар-Ола, 2003. Вып. X. Ч. 1. С. 24.

30. *Кузнецов А.А., Бузин П.В., Яблоков М.Ю.* // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей Йошкар-Ола, 2004. Вып. XI. Ч. 1. С. 46.

31. *Kuznetsov A., Tsegelskaya A., Kaminsky V., Yablokova M., Semenova G., Buzin P.* // CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress. Moscow. 2005 P1.2–28. Ref. 6134.

32. *Kuznetsov A., Tsegelskaya A., Kaminsky V.* // CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress. Moscow, 2005. P7.4–15. Ref. 6125.

33. *Билибин А.Ю., Егорова Г.Г., Гирбасова Н.В., Саратовский С.В., Мухина И.В.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 197.

34. *Гирбасова Н.В., Мигунова И.И., Распопова И.Р., Билибин А.Ю.* // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 4. С. 550.

35. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 5.

36. *Королев Г.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 6. С. 970.

37. *Королев Г.В., Иржак В.И., Иржак Т.Ф.* // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2106.

38. *Korolev G.V., Irzhak T.F., Irzhak V.I.* // Macromol. Symp. 2001. V. 171. P. 11.

39. *Иржак В.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 275.

40. *Крыкин М.А., Вассерман А.М., Мотякин М.В., Горбацевич О.Б., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1325.

41. *Фадеев М.А., Ребров А.В., Озерина Л.А., Горбацевич О.Б., Озерин А.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 290.

42. *Селихова В.И., Неверов В.М., Синевич Е.А., Тихомиров В.С., Чвалун С.Н.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 2. С. 228.

43. *Власов Г.П., Тарасенко И.И., Валуева С.В., Киппер А.И., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Авдеева Е.В., Воробьев В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 5. С. 731.

44. *Люлин С.В., Люлин А.В., Даринский А.А.* // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 2. С. 321.

45. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 310.

46. *Kim Y.H., Webster O.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. № 11. P. 4592.

47. *Kim Y.H., Webster O.W.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.

48. *Kim Y.H., Beckerbauer R.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1968.

49. *Uhrich K.E., Hawker C., Frechet J.M.J., Turner S.R.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 18. P. 4583.

50. *Miller T.M., Neenan T.X., Kwock E.W., Stein S.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 3. P. 356.

51. *Percec V., Kawasumi M.* // Macromolecules. 1992. V. 25. № 15. P. 3843.

52. *Percec V., Chu P., Kawasumi M.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4441.

53. *Hawker C.J., Lee R., Fréchet J.M.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 12. P. 4583.

54. *Kambouris P., Hawker C.J.* // J. Chem Soc., Perkin Trans. 1993. V. 1. № 22. P. 2717.

55. *Wooley K.L., Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M.J.* // Polym. J. 1994. V. 26. № 2. P. 187.

56. *Wooley K.L., Frechet J.M.J., Hawker C.J.* // Polymer. 1994. V. 35. № 21. P. 4489.

57. *Turner S.R., Voit B., Walter F.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1993. V. 68. № 1. P. 57.

58. *Turner S.R., Voit B., Mourey T.H.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 17. P. 4617.

59. *Turner S.R., Voit B.* // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 79.

60. *Turner S.R.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1996. V. 74. № 3. P. 437.

61. *Turner S.R., Voit B.* // Polym. Prepr. 1992. V. 33. № 1. P. 184.

62. *Turner S.R., Walter F., Voit B., Mourey T.H.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 6. P. 1611.

63. *Malmström E., Johansson M., Hult A.* // Polym. News. 1997. V. 22. № 1. P. 128.

64. *Johansson M., Malmström E., Hult A.* // J. Polym. Sci. Polym., Chem. 1993. V. 31. № 3. P. 619.

65. *Andersson H., Gedde U.W., Hult A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1649.

66. *Malmström E., Liu F., Boyd R., Hult A., Gedde U.W.G.* // Polym. Bull. 1994. V. 32. № 5–6. P. 679.

67. *Malmström E., Johansson M., Hult A.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 5. P. 1698.

68. *Malmström E., Hult A.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 4. P. 1222.

69. *Malmström E., Hult A.* // Polym. Mater. Sci. Eng. 1995. V. 73. № 2. P. 349.

70. *Magnusson H., Malmström E., Hult A.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 3099.

71. *Trolsas M., Hedrick J., Mecerreyes O., Jerome R., Dubois P.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 17. P. 3187.

72. *Kricheldorf H.R., Stoeber O., Luebbers D.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 7. P. 2118.

73. *Kricheldorf H.R., Loehden G., Stoeber O.* // Polym. Prepr. 1995. V. 36. № 2. P. 749.

74. *Kricheldorf H.R., Stukenbrock T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 13. P. 2347.

75. *Trollsas M., Hedrick J.L.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 13. P. 4390.

76. *Uhrich K.E., Boegeman S., Fréchet J.M.J., Turner S.R.* // Polym. Bull. 1991. V. 25. № 5. P. 551.

77. *Kricheldorf H.R., Bolender O.* // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 1998. V. 35. № 6. P. 903.

78. *Kim Y.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 12. P. 4947.

79. *Yang G., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 7. P. 2215.

80. *Yang G., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 17. P. 5964.

81. *Ishida Y., Sun A.C.F., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 7. P. 2832.

82. *Hobson L.J., Kenwright A.M., Feast W.J.* // Chem. Commun. 1997. № 19. P. 1877.

83. *Hobson L.J., Feast W.J.* // Polymer. 1999. V. 40. № 10. P. 1279.

84. *Bolton D.H., Wooley K.L.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 7. P. 1890.

85. *Hawker C.J., Chu F.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 12. P. 4370.

86. *Morikawa A.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 18. P. 5999.

87. *Shu C.F., Leu C.M., Huang F.Y.* // Polymer. 1999. V. 40. № 23. P. 6591.

88. *Shu C.F., Leu C.M.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 1. P. 100.

89. *Spindler R., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 18. P. 4809.

90. *Kumar A., Ramakrishnan S.A.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. № 18. P. 1453.

91. *Kumar A., Ramakrishnan S.A.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 5. P. 839.

92. *Versteegen R.M., Sijbesma R.P., Meijer E.W.* // Polym. Prepr. 1999. V. 40. № 2. P. 839.

93. *Karger-Kocsis J., Frohlich J., Gryshchuk O., Kautz H., Frey H., Mulhaupt R.* // Polymer. 2004. V. 45. № 4. P. 1185.

94. *Gryshchuk O., Jost N., Karger-Kocsis J.* // Polymer. 2002. V. 43. № 17. P. 4763.

95. *Londergan T.M., You Y., Thompson M.E., Weber W.P.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 9. P. 2784.

96. *Lu P., Paulasaari J.K., Weber W.P.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 27. P. 8583.

97. *Mathias L.J., Carothers T.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 10. P. 4043.

98. *Muzafarov A., Golly M., Möller M.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8444.

99. *Yoon K., Son D.Y.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 16. P. 5210.

100. *Lach C., Frey H.* // Macromolecules. 1998. V. 31. № 7. P. 2381.

101. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. Commun. 2001. № 1. P. 107.

102. *Gao C., Xu Y.M., Zhang H., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 845.

103. *Gao C., Xu Y.M., Yan D.Y., Chen W.* // Biomacromolecules. 2003. V. 4. № 3. P. 704.

104. *Gao C., Yan D.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 3. P. 613.

105. *Yan D., Gao C.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 21. P. 7693.

106. *Yan D.Y., Gao C., Tang W., Zhu X.Y., Wang Z.J., Zhu P.F., Tao P.* // Proc. CCS Congress. China, 2000. P. 573.

107. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. World (Suppl.). 2001. V. 42. № 2. P. 229.

108. *Gao C., Yan D.Y., Zhu X.Y., Huang W.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7603.

109. *Gao C., Yan D.Y., Tang W.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 12. P. 2623.

110. *Gao C., Yan D.Y.* // Chem. J. Chin. Univ. 2002. V. 23. № 11. P. 2202.

111. Пат. 02111579.6 Китай. 2002.

112. *Kou H.G., Shi W.F.* // Acta Polymerica Sinica. 2000. № 5. P. 554.

113. Пат. 02111578.8 Китай. 2002.

114. *Muscat D.M., Henderickx H., Kwakkenbos G., van Benthem R., de Koster C.G., Fokkens R., Nibbering N.M.M.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. № 3. P. 218.

115. Пат. 02145100.1 Китай. 2002.

116. *Gao C., Tang W., Yan D.Y.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 14. P. 2340.

117. Пат. 02145097.8 Китай. 2002.

118. *Wang K.C., Gao C., Huang W., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 583.

119. *Koster S., de Koster C.G., van Benthem R.A.T.M., Duursma M.C., Boon J.J., Heeren R.M.A.* // Int. J. Mass. Spectrom. 2001. V. 210. № 1–3. P. 591.

120. *Wang K.C., Gao C., Huang W., Yan D.Y.* // Polym. Prepr. 2003. V. 44. № 2. P. 888.

121. *Gao C., Yan D.Y.* // Macromolecules. 2001. V. 34. № 1. P. 156.

122. *Gao C., Tang W., Yan D.Y., Zhu P.F., Tao P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 8. P. 3437.

123. *Gao C., Yan D.Y., Tang W.* // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 15. P. 3035.

124. *Gao C., Tang W., Yan D.Y., Wang Z.J., Zhu P.F., Tao P.* // Sci. China. Chem. 2001. V. 44. № 1. P. 207.

125. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3091.

126. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 11. P. 3096.

127. *Walling C.* // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 3. P. 441.

128. *Flory P.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. № 1. P. 30.

129. *Jikei M., Chon S.H., Kakimoto M., Kawauchi S., Imase T., Watanabe J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 2061.

130. *Emrick T., Chang H.T., Fréchet J.M.J.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 19. P. 6380.

131. *Emrick T., Chang H.T., Fréchet J.M.J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № S1. P. 4850.

132. *Dai L.M., Winkler B., Dong L.M., Tong L., Mau A.W.N.* // Advanced Materials. 2001. V. 13. № 12–13. P. 915.

133. *Dai L., Huang S., Lu J., Mau A.W.H., Zhang F.* // Polym. Prepr. 1998. V. 39. № 1. P. 171.

134. *Lin T., He Q., Bai F., Dai L.* // Thin Solids Films. 2000. V. 363. № 1. P. 122.

135. *Tanaka S., Takeuchi K., Asai M., Iso T., Ueda M.* // Synth. Metals. 2001. V. 119. № 1–3. P. 139.

136. *Fang J.H., Kita H., Okamoto K.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 13. P. 4639.

137. *Chen H., Yin J.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 21. P. 3804.

138. *Hao J., Jikei M., Kakimoto M.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 14. P. 5372.

139. *Froehling P.E.* // J. Polymer Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 13. P. 3110.

140. *Muscat D., van Benthem R.A.T.M.* // Top. Curr. Chem. 2001. V. 212. P. 41.

141. *Denisov E.T., Denisova T.G.* Handbook of Free-Radical Initiators. New Jersey: Wiley, 2003.

142. *Behera G.C., Ramakrishnan S.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 26. P. 9814.

143. *Sato T., Sato N., Seno M., Hirano T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2003. V. 41. № 19. P. 3038.

144. *Sato T., Hashimoto M., Seno M., Hirano T.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 2. P. 273.

145. *Sato T., Higashida N., Hirano T., Seno M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 7. P. 1609.

146. *Sato T., Arima Y., Seno M., Hirano T.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 8. P. 1138.

147. *Sato T., Ihara H., Hirano T., Seno M.* // Polymer. 2004. V. 45. № 22. P. 7491.

148. *Sato T., Miyagi T., Hirano T., Seno M.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 10. P. 1503.

149. *O'Brien N., McKee A., Sherrington D.C., Slark A.T., Titterton A.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 6027.

150. *Costello P.A., Martin I.K., Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A.* // Polymer. 2002. V. 43. № 2. P. 245.

151. *Slark A.T., Sherrington D.C., Titterton A., Martin I.K.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2711.

152. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // J. Mater. Chem. 2003. V. 13. № 11. P. 2701.

153. *Isaure F., Cormack P.A.G., Sherrington D.C.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2096.

154. *Смирнов Б.Р., Марченко А.П., Королев Г.В., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1981. V. 23. № 5. P. 1042.

155. *Смирнов Б.Р.* // Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение/Под ред. Ениколопяна Н.С. М.: Наука, 1987. С. 290.

156. *Gridnev A., Ittel S.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3611.

157. *Baudry R., Sherrington D. C.* // Macromolecules. 2006. V. 39. № 4. P. 1455.

158. *Hui A., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 22. № 3. P. 749.

159. *Hussain A., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 22. № 5. P. 1207.

160. *Hamielec A.E., MacGregor J.F., Webb S., Spychaj T.* // Polymer Reaction Engineering/Ed. by Reichert K.H., Geisler W. New York: Huthig and Wepf, 1986. P. 185.

161. *Spychaj T., Hamielec A.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 8. P. 2111.

162. *Campbell J.D., Teymour F., Morbidelli M.* // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 752.

163. *Campbell J.D., Allaway J.A., Teymour F., Morbidelli M.* // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 94. № 3. P. 890.

164. *Fisher J.P., Luders W.* // Makromol. Chem. 1972. B. 155. № 1. S. 239.

165. *Meijs G.F., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 3122.

166. *Meijs G.F., Rizzardo E.* // Makromol. Chem. 1990. B. 191. № 7. S. 1545.

167. *Meijs G.F., Morton T.C., Rizzardo E., Thang S.H.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 12. P. 3689.

168. *Campbell J.D., Teymour F.* Пат. 5,986,020 USA. 1999.

169. *Campbell J.D., Teymour F.* Пат. 6,265,511 USA. 2001.

170. *Guan Z.* Пат. 5,767,211 USA. 1998.

171. *Hawker C.J., Fréchet J.M.J., Grubbs R.B., Dao J.* // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. № 43. P. 10763.

172. *Weimer M.W., Fréchet J.M.J., Gitsov I.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1998. V. 36. № 6. P. 955.

173. *Gaynor S.G., Edelman S., Matyjaszewski K.* // Macromolecules. 1996. V. 29. № 3. P. 1079.

174. *Voit B.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 14. P. 2505.

175. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Muller A.H.E.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7034.

176. *Cheng G., Simon P.F.W., Hartenstein M., Müller A.H.E.* // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 12. P. 846.

177. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Kulfan A., Podwika M.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 5192.

178. *Yoo S.H., Yooh T.H., Jho J.Y.* // Macromol. Rapid. Commun. 2001. V. 22. № 16. P. 1319.

179. *Yoo S.H., Lee J.H., Lee J.-C., Jho J.Y.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 4. P. 1146.

180. *Bibiao J., Yang Y., Xiang J., Rongqi Z., Jianjun H., Wenyun W.* // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 10. P. 1975.

181. *Bibiao J., Yang Y., Jian D., Shiyang F., Rongqi Z., Jianjun H., Wenyun W.* // Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. № 10. P. 2114.

182. *Hong C.Y., Pan C.Y.* // Polymer. 2001. V. 42. № 23. P. 9385.

183. *Matyjaszewski K., Gaynor S.G.* // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7042.

184. *Matyjaszewski K., Pyun J., Gaynor S.G.* // Macromol. Rapid. Commun. 1998. V. 19. № 12. P. 665.

185. *Hong C.H., Pan C.Y., Huang Y., Xu Z.D.* // Polymer. 2001. V. 42. № 16. P. 6733.

186. *Otsu T., Yoshida M., Kuriyama A.* // Polym. Bull. 1982. V. 7. № 1. P. 45.

187. *Otsu T., Kuriyama A., Yoshida M.* // Kobunshi Robunshu. 1983. V. 40. № 11. P. 583.

188. *Otsu T., Kuriyama A.* // Polym. Bull. 1984. V. 11. № 2. P. 135.

189. *Otsu T., Matsumoto A.* // Adv. Polym. Sci. 1998. V. 136. P. 75.

190. *Otsu T.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 12. P. 2121.

191. *Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Ushida S.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 27.

192. *Ishizu K., Ohta Y.* // J. Mater. Sci. Let. 2003. V. 22. № 9. P. 647.

193. *Ishizu K., Kojima T., Ohta Y., Shibuya T.* // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 272. № 1. P. 76.

194. *Ishizu K., Shibuya T., Park J., Uchida S.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 3. P. 259.

195. *Ishizu K., Shibuya T., Kawauchi S.* // Macromolecules. 2003. V. 36. № 10. P. 3505.

196. *Ishizu K., Park J., Ohta Y., Shibuya T.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 9. P. 2490.

197. *Ishizu K., Takashimizu C., Shibuya T., Uchida S.* // Polym. Int. 2003. V. 52. № 6. P. 1010.

198. *Ishizu K., Khan R.A., Ohta Y., Furo M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 1. P. 76.

199. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Polymer. 2001. V. 42. № 18. P. 7911.

200. *Ishizu K., Mori A., Shibuya T.* // Designed Monomers Polymers. 2002. V. 5. № 1. P. 1.

201. *Ishizu K., Mori A.* // Polym. Int. 2001. V. 50. № 8. P. 906.

202. *Ishizu K., Mori A.* // Macromol. Rapid. Commun. 2000. V. 21. № 10. P. 665.

203. *Ishizu K., Ohta Y., Kawauchi S.* // Macromolecules. 2002. V. 35. № 9. P. 3781.

204. *Ishizu K., Shibuya T., Mori A.* // Polym. Int. 2002. V. 51. № 5. P. 424.

205. *Могилевич М.М., Плисс Е.М.* Окисление и окислительная полимеризация непределеьных соединений. М.: Химия, 1990.

206. *Суханова Н.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: Ивановский химико-технологический ин-т, 1971.

207. *Могилевич М.М., Суханова Н.А., Яблонский О.П., Королев Г.В.* // Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология. 1973. Т. 16. № 12. С. 1898.

208. *Могилевич М.М., Суханова Н.А., Королев Г.В.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 7. С. 1478.

209. *Могилевич М.М.* Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л.: Химия, 1977.

210. *Бемфорд К., Барб У., Дженкинс А., Оньон П.* Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

211. *Уоллинг Ч.* Свободные радикалы в растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1971.

212. *Багдасарьян Х.С.* Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.

213. *Денисов Е.Т.* Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971.

214. *Ratna D., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P.* // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. № 1. P. 147.

215. *Ratna D., Simon G.P.* // Polymer. 2001. V. 42. № 21. P. 8833.

216. *Xu G., Shi W.F., Gong M., Yu F., Feng J.* // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 3. P. 483.

217. *Muscat D., van Benthem R.A.T.M.* // Top. Curr. Chem. 2001. V. 212. P. 41.

218. *Jannerfeldt G., Tornqvist R., Rambert N., Boogh L., Manson J.A.E.* // Appl. Composite Mater. 2001. V. 8. № 5. P. 327.

219. *Bergbreiter D.E., Boren D., Kippenberger A.M.* // Macromolecules. 2004. V. 37. № 23. P. 8686.

220. *Fu Z.W., Tang L.M., Guo B.H., Liu D.S.* // Acta Polymerica Sinica. 2003. № 5. P. 754.

221. *Xu N., Zou J.H., Shi W.F., Feng J.P., Gong M.* // Polym. Adv. Technol. 2005. V. 16. № 5. P. 378.

222. *Tang L.M., Qu T., Tuo X.L., Zhang X.L., Liu D.S.* // Polym. J. 2002. V. 34. № 3. P. 112.

223. *Zhang X.L., Tang L.M., Qiu T., Fu Y.Z., Liu D.S.* // Chem. J. Chinese Universities-Chinese. 2001. V. 22. № 10. P. 1761.

224. *Berbreiter D.E., Franchina J.G., Kabza K.* // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 4993.

225. *Ratna D., Varley R.J., Simon G.P.* // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 89. № 9. P. 2339.

226. *Mezzenga R., Manson J.A.E.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. № 20. P. 4883.

227. *Cicala G., Recca A., Restuccia C.* // Polym. Eng Sci. 2005. V. 45. № 2. P. 225.

228. *Varley R.J.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 1. P. 78.

229. *Frohlich J., Kautz H., Thomann R., Frey H., Mulhaupt R.* // Polymer. 2004.V. 45. № 7. P. 2155.

230. *Varley R.J., Tian W.* // Polym. Int. 2004. V. 53. № 1. P. 69.

231. *Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Priola A., Harden A.* // Polym. Int. 2005. V. 54. № 6. P. 917.

232. *Sangermano M., Priola A., Malucelli G., Bongiovanni R., Quaglia A., Voit B., Ziemer A.* // Macromol. Mater. Eng. 2004. V. 289. № 5. P. 442.

233. *Sangermano M., Malucelli G., Bongiovanni R., Vescovo L., Priola A., Thomas R.R., Kim Y., Kausch C.M.* // Macromol. Mater. Eng. 2004. V. 289. № 8. P. 722.

234. *Mezzenga R., Boogh L., Månson J.A.E.* // Composites Sci. Technol. 2001. V. 61. № 5. P. 787.

235. *Ratna D., Becker O., Krishnamurthy R., Simon G.P., Varley R.J.* // Polymer. 2003. V. 44. № 24. P. 7449.

236. *Rodlert M., Plummer C.J.G., Leterrier Y., Manson J.A.E., Grunbauer H.J.M.* // J. Rheology. 2004. V. 48. № 5. P. 1049.

237. *Rodlert M., Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y., Grunbauer H.J.M., Manson J.A.E.* // Polymer. 2004. V. 45. № 3. P. 949.

238. *Plummer C.J.G., Garamszegi L., Leterrier Y., Rodlert M., Manson J.A.E.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 2. P. 486.

239. *Королев Г.В., Бубнова М.Л.* Гиперразветвленные полимеры – новый мощный стимул дальнейшего развития области трехмерной полимеризации и революция в полимерном материаловедении. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел Института проблем химической физики РАН, 2006.

Synthesis, Properties, and Practical Application of Hyperbranched Polymers

G. V. Korolev and M. L. Bubnova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

e-mail: bml@icp.ac.ru

Abstract—The methods of synthesis of hyperbranched polymers are considered and systematized with main attention focused on modern and promising living crosslinking free-radical polymerization procedures. A synthetic approach to hyperbranched polymers via free-radical oxidative polymerization is first advanced. The main problems concerning these polymers are formulated, and the recent advances in this field are generalized and elucidated.