

Макромолекулярный дизайн

Е.В.Черникова

Полимеры, или высокомолекулярные соединения, занимают заметное место в жизни человека: они окружают нас в быту, незаменимы в медицине, используются в разных отраслях промышленности, в том числе в качестве конструкционных материалов. Хотя первые сведения о полимерах были получены еще в позапрошлом веке, в самостоятельную область знания новая наука выделилась лишь в начале 1950-х гг.; в ее становлении и развитии принимали участие ведущие ученые — химики и физики. За прошедшие годы наука о полимерах стала междисциплинарной, были совершены важнейшие, подчас даже революционные открытия, создана полимерная промышленность, а сами высокомолекулярные вещества прочно внедрились в различные сферы нашей деятельности.

Какими бывают макромолекулы?

Полимеры состоят из макромолекул одинаковой или разной молекулярной массы. В свою очередь, *макромолекула* — это совокупность атомов или атомных групп, различных или одинаковых по составу и строению, соединенных химическими связями в линейную или разветвленную структуру достаточно высокой молекулярной массы. Насколько высокой должна быть молекулярная масса, чтобы соединение можно было назвать



Елена Вячеславовна Черникова, доктор химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений химического факультета Московского государственного университета им.М.В.Ломоносова. Область научных интересов — управляемый синтез полимеров методами контролируемой радикальной полимеризации.

высокомолекулярным? Ее конкретное значение зависит от химической природы полимера; выше некоторой критической молекулярной массы (порядка 10^4 Да) начинают проявляться особые уникальные свойства, например способность к пленко- и волокнообразованию, к большим обратимым деформациям (вплоть до нескольких порядков величины) при малых нагрузках, набухаемость и др.

Макромолекулы построены из *мономеров* — низкомолекулярных соединений, молекулы которых способны реагировать между собой (получается *гомополимер*) или с молекулами других соединений (*сополимер*), образуя высокомолекулярные соединения (рис.1).

Состав, структура и топология полимерной цепи определяют свойства и применение синтетических полимеров. Введение в макромолекулу, построенную из мономерных звеньев одного типа, даже небольшого количества другого мономера (на стадии синтеза или путем модификации готового полимера) позволяет заметно изме-

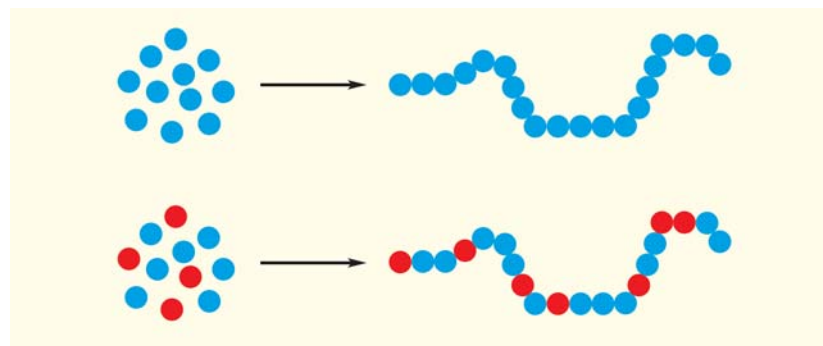


Рис.1. Образование гомо- и сополимера (из одинаковых и разных звеньев соответственно).

нить физико-химические и физико-механические свойства материала. Например, частичное (на 5–10%) хлорирование полиэтилена высокой плотности повышает адгезию пленок полиэтилена к различным поверхностям, изменяет смачиваемость, нарушает регулярность строения исходных макромолекул и понижает его прочность. На свойства сополимеров существенным образом влияют внутримолекулярная структура цепи (или *микроструктура*), т.е. характер распределения мономерных звеньев (чередующееся, блочное или статистическое), а также их *композиционная неоднородность*, т.е. наличие в полимере макромолекул различного состава. Повышение степени чередования звеньев и композиционной однородности в большинстве случаев дает возможность одновременно повысить прочность и эластичность полимера (улучшить его механические свойства). Блочная микроструктура позволяет реализовывать в одной макромолекуле свойства индивидуальных компонентов, что особенно важно для гомополимеров, механические смеси которых несовместимы друг с другом. Линейные и разветвленные макромолекулы, включая дендритные, звездообразные, привитые и молекулярные щетки (рис.2), по-разному ведут себя в растворах, расплавах и в блоке (твердом состоянии), что также определяет различие их физико-химических свойств.

Таким образом, управление строением полимерной цепи (ее топологией, составом, микроструктурой) — одна из важнейших задач современной полимерной химии (именно структура цепи предопределяет свойства полимера и области его применения).

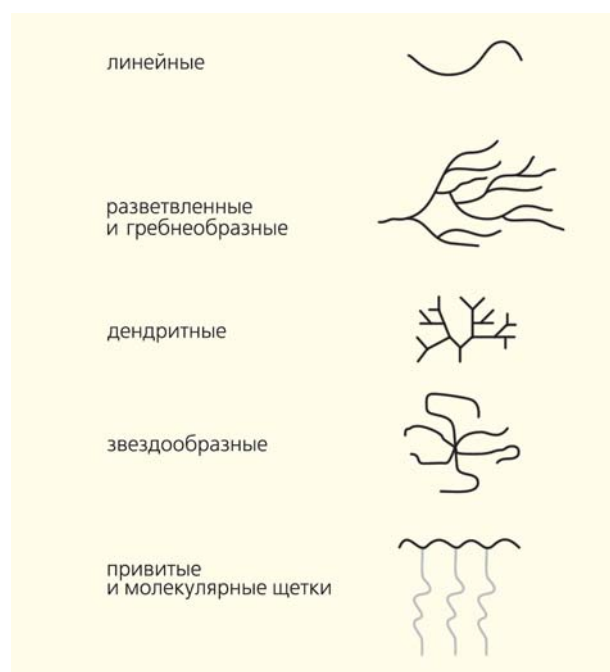


Рис.2. Виды макромолекул.

Полимеризация: вехи пути

Синтез высокомолекулярных соединений осуществляют путем двух принципиально разных реакций — *полимеризации* и *поликонденсации*. В последнем случае образование макромолекулы происходит в результате ступенчатого взаимодействия функциональных групп многофункциональных (минимум бифункциональных) мономеров (например, окси- или аминокислот). Здесь мы остановимся на первом варианте — рассмотрим основные закономерности полимеризационных процессов и их возможности для осуществления макромолекулярного дизайна.

Полимеризация — это цепная реакция, при которой макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ (мономеров) к растущему активному центру (рис.3).

Природа активного центра может быть различной: радикальной (активный центр — свободный радикал R^{\cdot}); ионной (катионной и анионной — концевой атом растущей цепи несет полный или частичный положительный R^+ или отрицательный заряд R^- соответственно); координационно-ионной (противоион, входящий в состав активного центра, принимает участие в акте роста, образуя с присоединяющейся молекулой мономера координационный комплекс или циклическое переходное состояние). По числу участвующих в полимеризации типов мономеров различают *гомополимеризацию* (один мономер) и *сополимеризацию* (два или более мономеров).

Первые синтетические полимеры были получены в середине XIX в. практически одновременно с выделением первых способных к полимеризации виниловых мономеров. Например, Дж.Блит и А.Хофманн в 1845 г. сообщили, что при нагревании стирола в запаянных ампулах образуется твердый продукт, который можно резать ножом, но имеющий тот же состав. Таким образом был описан синтез полистирола. Однако тогда их счи-

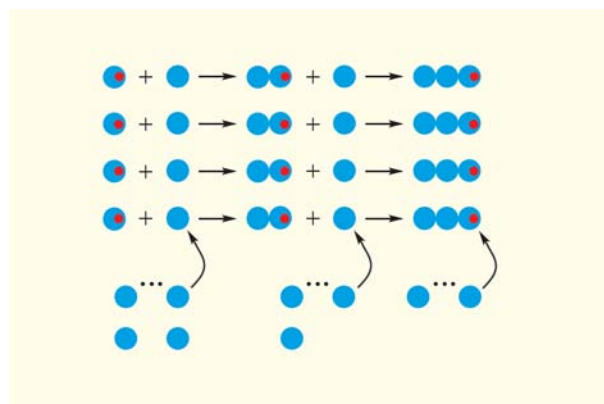


Рис.3. Схема полимеризации. Молекулы одна за другой последовательно присоединяются к концу активного центра.

тали нежелательными побочными продуктами реакций органического синтеза и называли смолами. Это название прижилось, и сейчас так обычно называют некоторые продукты поликонденсации, например эпоксидные и фенолформальдегидные смолы.

Толчком к развитию полимерной химии фактически послужила необходимость разработки метода получения синтетического каучука (1920-е годы). Благодаря классическим работам С.В.Лебедева, исследовавшего полимеризацию диеновых соединений и синтезировавшего искусственный каучук путем каталитической полимеризации бутадиена, начали активно изучать закономерности полимеризационных процессов и искать взаимосвязи строения мономеров с их склонностью к полимеризации. Только в начале 1930-х гг. было доказано, что полимеризация — это цепной процесс, приводящий к образованию высокомолекулярных соединений.

Когда установили цепной механизм полимеризации, стали изучать отдельные элементарные стадии процесса. Это привело к разработке как новых методов исследования кинетики полимеризационных процессов, без знания которой невозможно установить механизм процесса, так и, естественно, к выявлению основных закономерностей реакций полимеризации.

В реакции полимеризации, как известно, способны участвовать мономеры, содержащие кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$), а также циклические мономеры. При полимеризации активный центр атакует молекулу мономера, при этом в мономере размыкается кратная связь (например, $C=C$) или цикл, между активным центром и мономером образуется новая одинарная связь, и активный центр перескакивает на присоединившийся мономер. Другими словами, образование макромолекулы напоминает нанизывание бусинок на нитку. Обычно состав и структура мономерного звена в макромолекуле соответствуют исходному мономеру (за исключением размыкающейся кратной связи), однако иногда различия все же наблюдаются — за счет образования новых связей внутри мономерного звена, изомеризации активного центра или выделения низкомолекулярных веществ. Выбор механизма полимеризации определяется прежде всего химической природой мономера. Например, в радикальную полимеризацию вступают лишь мономеры с кратной $C=C$ связью, мономеры же с поляризованной кратной связью $C=O$ гетероатомом и циклические мономеры таким способом не объединяются.

Процесс полимеризации включает стадии *инициирования, роста, обрыва и передачи цепи*; первые две стадии обязательны, а протекание двух последних в некоторых случаях можно регулировать и даже исключить.

На стадии инициирования под действием специально вводимых веществ (инициаторов и ката-

лизаторов), излучения высоких энергий (радиационная полимеризация) или света (фотополимеризация) происходит активация небольшой доли молекул мономера: кратная связь или цикл в мономере разрывается, и образуется *активный центр*. Рост (развитие) цепи осуществляется путем последовательного присоединения молекул мономера к образовавшимся активным центрам. Обрыв (гибель) цепи случается из-за взаимодействия активного центра с другим активным центром (только в радикальной полимеризации), с другим веществом или из-за его изомеризации. Если активный центр переходит на другую молекулу (мономера, растворителя, полимера, инициатора и др.), начинающую рост новой макромолекулы, то такая реакция называется передачей цепи.

Чаще всего активные центры при полимеризации возникают не одновременно, а их обрыв или передача цепи происходит случайным образом. Вследствие этого образуются макромолекулы разной длины или разной молекулярной массы. Таким образом, все синтетические полимеры — *полидисперсные* (полимолекулярные) вещества. При сополимеризации возникает дополнительная сложность: когда используются мономеры, имеющие разную реакционную способность, в общем случае образуется полидисперсный композиционно-неоднородный сополимер.

Постепенно устанавливались механизм и основные закономерности полимеризационных процессов, разрабатывались все новые способы осуществления полимеризации (координационно-ионной; метатезисной, т.е. обменной реакции линейных диенов или полимеризации циклических алкенов с раскрытием цикла, и др.), синтезировали полимеры на основе разнообразных, подчас весьма экзотических мономеров. По мере этого прогресса ученые стали задумываться над возможностью управления процессом образования полимеров. Первые достижения в этом направлении были связаны с открытием *«живой» анионной полимеризации* (т.е. протекающей в отсутствие реакции обрыва и передачи цепи с сохранением активных центров вплоть до полного исчерпания мономера) в середине 1950-х гг. [1]. В условиях мгновенного инициирования при этом образовывались практически монодисперсные полимеры. Именно таким методом впервые удалось получить градиентные (состав которых меняется от начала к концу цепи) и блочные (блок-сополимеры) макромолекулы. Этот успех способствовал в дальнейшем открытию *«живой» катионной полимеризации* [2]. Но круг мономеров, способных полимеризоваться по ионному механизму, весьма узок. В результате были предприняты попытки осуществить *«живую» радикальную полимеризацию*. Попытки удалась в середине 1970-х годов при проведении низкотемпературной (до 77 К) радиационной твердофазной постполимеризации: крайне низкая трансляционная и ориентацион-

ная подвижность активных центров полимеризации в твердой фазе при пониженных температурах позволяет, в отличие от жидкой фазы, разделить по времени стадии инициирования и роста полимерных цепей. Мономер представляет собой застеклованную жидкость, и в таком состоянии протекание реакций роста и обрыва полимерных цепей невозможно. Твердофазная постполимеризация наблюдается, если затем разогреть мономер при более высоких температурах: вначале развивается нестационарный процесс, сопровождающийся гибелью части активных центров, но затем концентрация активных центров стабилизируется, и основная часть полимера образуется в условиях безобрывной твердофазной полимеризации [3].

В ряде случаев для ограничения подвижности макрорадикалов в полимеризационные системы вводили комплексообразователи ($ZnCl_2$, H_3PO_4 и др.). Однако широкое распространение этот метод не получил, так как его практическое исполнение сопряжено с заметными экспериментальными трудностями и преимуществ перед живой анионной полимеризацией он не имеет. Дальнейшие исследования показали, что реакцию обрыва радикалов роста, мешающую осуществлению контролируемого синтеза полимеров, можно заменить другими реакциями, в которых макрорадикалы обратимо взаимодействуют со специально введенными добавками (агентами обрыва или передачи цепи). При этом радикалы роста на время переходят в неактивное («спящее») состояние, а затем вновь «оживают» и участвуют в реакции роста цепи до следующего акта временного ограничения цепи. Такие процессы получили общее название *псевдоживая/контролируемая радикальная полимеризация*, их интенсивное исследование привело к новому этапу развития, казалось бы, хорошо изученной радикальной полимеризации [4–6].

Почему «псевдоживая»?

Управляемый синтез полимеров с помощью нетрадиционных методов радикальной полимеризации уже давно привлекает внимание многих исследовательских групп. Это связано с тем, что в классических радикальных процессах, которые до сих пор активно используются для получения многих современных синтетических материалов, возможности макромолекулярного дизайна существенно ограничены из-за неконтролируемых реакций необратимого обрыва макрорадикалов. Следствием этих реакций становится короткое время жизни полимерной цепи по сравнению с продолжительностью самого процесса полимеризации. При этом цепи, возникающие в разный момент времени, растут в неодинаковых условиях, поскольку по ходу процесса заметным обра-

зом меняются не только концентрации мономера и инициатора, но и вязкость реакционной среды. Однако, если научить радикалы роста «оживать», заменив их необратимое взаимодействие друг с другом обратимыми реакциями обрыва или передачи цепи при помощи специально введенных соединений, время жизни активных центров в ходе полимеризации увеличится по сравнению с обычным радикальным процессом, и тем значительнее, чем чаще «оживает» цепь. Это приводит к тому, что даже при растянутом во времени инициировании макромолекулы успевают выровняться между собой по длине (за счет многократного оживления цепей и их участия в реакции роста) и полученный полимер будет характеризоваться узким молекулярно-массовым распределением (рис.4). Тем не менее в таких процессах все равно сохраняется вероятность протекания необратимого обрыва радикалов роста.

Таким образом, несмотря на то что радикальная полимеризация в присутствии подобных добавок приобретает все свойства живых процессов (линейный рост молекулярной массы полимера, образование полимеров с узким молекулярно-массовым распределением, способность возобновлять полимеризацию при введении свежей порции мономера), она *не является живой*, поскольку часть времени активный центр находится в неактивном состоянии и реакции обрыва цепей в этих системах все-таки могут протекать. Именно поэтому такую полимеризацию называют *псевдоживой* или *контролируемой*.

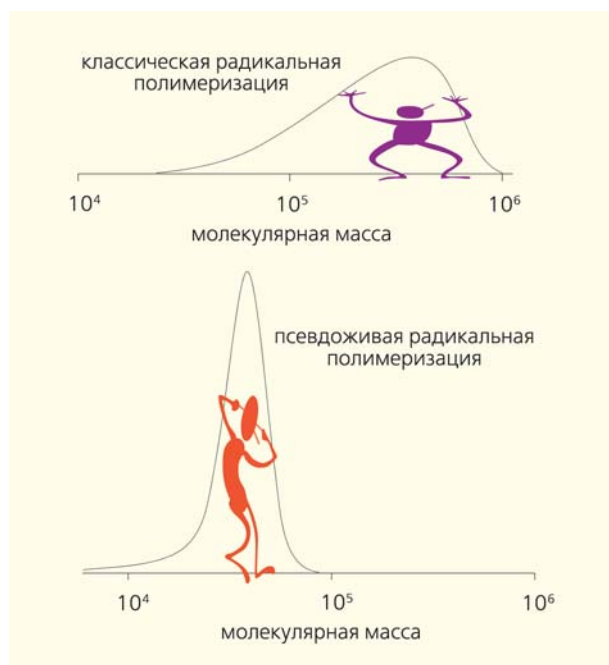
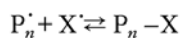


Рис.4. Кривые молекулярно-массового распределения полимеров, образующихся в ходе классической и псевдоживой радикальной полимеризации.

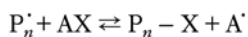
Как ее осуществить?

Первые ощутимые успехи в области псевдоживой радикальной полимеризации появились в начале 1980-х годов, хотя предпосылки для них были заложены еще в 1940-60-х годах в работах зарубежных ученых Г.Шульца, Е.Борсига, Т.Ферингтона и А.Тобольского. В 1982 г. Т.Отсу (Япония) предложил концепцию *инифертерной* (от англ. iniferter: initiator — transfer agent — terminator) полимеризации, названную им также «живой радикальной полимеризацией» [7]. В 1981 г. Д.Браун и А.Бледзки (Германия) описали живую радикальную полимеризацию под действием тетраарилэтаноидов [8]. В начале 1980-х наш соотечественник Б.Р.Смирнов сообщил о полимеризации (мет)акрилатов с использованием порфиринов кобальта по механизму каталитической передачи цепи [9]. В 1985 г. Д.Соломон (Австралия) запатентовал применение алкоксиаминов для проведения живой радикальной полимеризации [10]. Спустя десять лет были разработаны новые способы проведения псевдоживой полимеризации, основанные на обратной передаче цепи [11, 12].

Итак, как можно классифицировать многообразие известных на сегодняшний день типов псевдоживых процессов? Наиболее простая классификация основана на молекулярности реакции активации («оживления») цепей. Активация может происходить путем *гомолитиза лабильной концевой связи* аддукта P_n-X , т.е. посредством *мономолекулярной реакции*

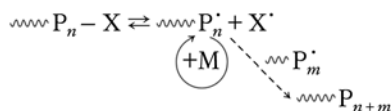


или путем *обмена группы X между активными и «спящими» цепями*, т.е. посредством *бимолекулярной реакции*



С точки зрения механизмов активации—деактивации «живых» цепей процессы псевдоживой радикальной полимеризации можно разделить следующим образом [4].

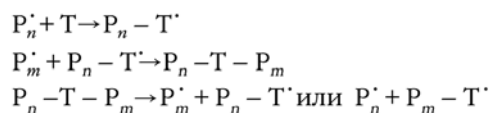
Реакции обратимого обрыва (обратимого ингибирования), в которых радикал роста обратимо взаимодействует со стабильным или малоактивным радикалом, причем образующийся аддукт содержит лабильную концевую группу, способную отщепляться от конца цепи под действием нагревания или облучения:



К процессам этого типа относят *инифертерную* полимеризацию, полимеризацию под действием стабильных радикалов, включая нитроксильные радикалы и порфирины кобальта.

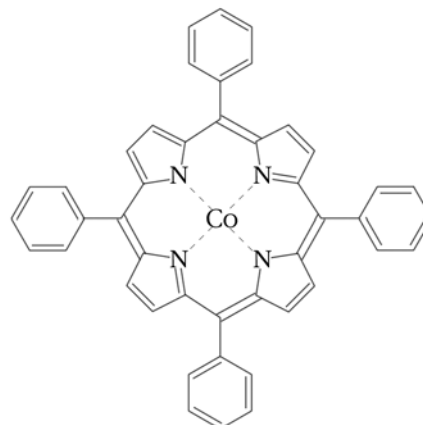
Уникальность инифертеров заключается в том, что эти соединения, как это следует из их названия, работают одновременно инициаторами, агентами обрыва и передачи цепи. К инифертерам относят тиурамдисульфиды ($[Alk_2NC(=S)S]_2$), ксантаты ($AlkOC(=S)SAlk$), замещенные тетраарилэтаноиды ($Ar_2C(X)-C(X)Ar_2$) и др. Пик активности изучения этих процессов пришелся на конец 1980-х — середину 1990-х годов. Хотя инифертерная полимеризация не нашла широкого применения в контролируемом синтезе полимеров, особенно макромолекул сложной архитектуры, она до сих пор с успехом используется для получения полимеров, привитых на неорганическую поверхность. В качестве стабильных радикалов обычно используют нитроксильные радикалы, такие как ТЕМПО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил) — традиционный ингибитор радикальной полимеризации, который при повышенных температурах способен к гомолитическому отщеплению от конца цепи.

Интересный вариант осуществления этого механизма — использование спиновых ловушек (нитронов или нитрозосоединений, которые образуют нитроксильные радикалы *in situ*). Вначале радикал P_n' взаимодействует с ловушкой T с образованием стабильного нитроксильного радикала, который затем захватывает еще один радикал роста и превращается в «спящий» аддукт P_n-T-P_m , способный регенерировать радикал роста и макронитроксильный радикал:



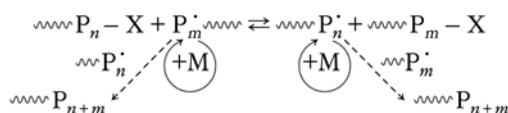
Этот процесс весьма удобен для получения триблок-сополимеров АВА: аддукт P_n-T-P_m добавляют к порции «чужого» мономера В и нагревают; в результате мономер В встраивается между концевым звеном радикала P_n или P_m и спиновой ловушкой T, и образуется триблок-сополимер.

Для проведения контролируемого синтеза используют и порфирины кобальта:



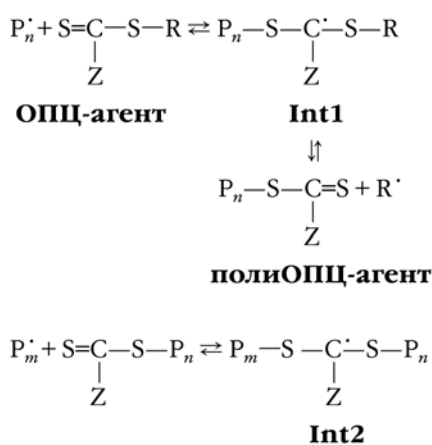
Правда, механизм этого процесса весьма сложен и неоднозначен.

Реакции обратимой передачи цепи, в которых радикал обратимо взаимодействует с агентом передачи цепи, содержащим лабильный атом или группу атомов:



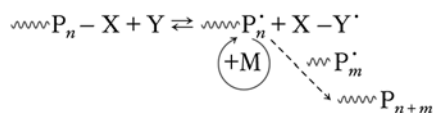
К этим процессам относят реакции с вырожденной передачей цепи под действием алкилиодидов, порфиринов кобальта (при полимеризации метакриловых мономеров) и органических соединений Te, Ti, As, Sb или Bi.

Однако основной прорыв в этом направлении связан с открытием австралийскими учеными в 1998 г. процесса, который в англоязычной литературе получил название RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer, т.е. обратимая передача цепи по механизму присоединения-фрагментации, или, для краткости, ОПЦ) [12, 13]. Аббревиатура RAFT весьма символична, так как по-английски raft означает плот. Можно представить себе, как агент передачи цепи (плот) переносит активный центр от одной макромолекулы к другой, приводя к «засыпанию» одной и «оживлению» другой цепи. В качестве агентов ОПЦ используют серосодержащие соединения общей формулы Z-C(=S)-S-R, где Z и R — обычно алкильные или арильные заместители. Механизм ОПЦ-полимеризации наряду со стадиями иницирования, роста и обрыва цепи включает специфические стадии обратимой передачи цепи:

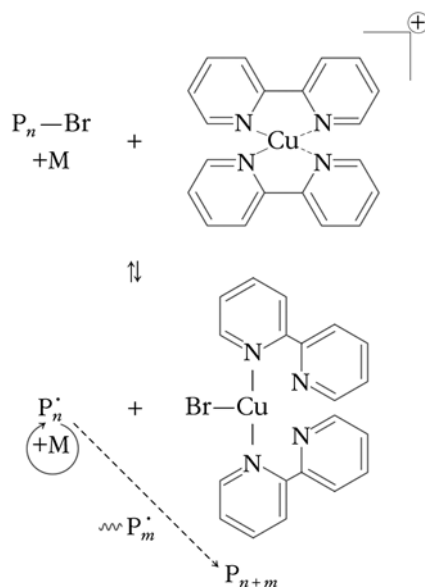


Несмотря на огромное количество публикаций по использованию ОПЦ-полимеризации для направленного синтеза полимеров, полная кинетическая схема процесса в силу его сложности и неоднозначности так и не создана. Однако это не мешает активному использованию ОПЦ-агентов в синтезе макромолекул сложной архитектуры.

Реакции обратимого переноса атома или группы, в которых макрорадикал обратимо взаимодействует со специальной добавкой (катализатором) посредством окислительно-восстановительной реакции:



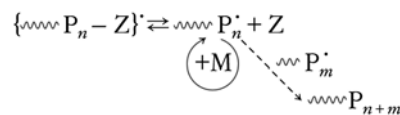
Примером этих процессов служит полимеризация с переносом атома, в зарубежной литературе получившая название ATRP (atom transfer radical polymerization):



В этом случае в качестве катализатора используется соединение переходного металла, а в качестве инициатора — обычно алкилгалогенид (чаще бромид), химическая структура которого близка к структуре полимеризуемого мономера.

Полимеризация с переносом атома стала первым радикальным процессом, в котором удалось получить полимеры с такой же низкой полидисперсностью, что и в живой анионной полимеризации, синтезировать первые градиентные сополимеры, звездообразные полимеры и молекулярные щетки.

Реакции обратимого спинового захвата, в ходе которых радикал роста взаимодействует со специальной добавкой, образуя стабильный радикал:



Пример таких процессов — полимеризация под действием тиокетонів R-S-C(=S)-S-R. Для этих

систем характерен рост молекулярной массы с увеличением конверсии, но одновременно с ним и уширение молекулярно-массового распределения. Недостаток такого подхода — неспособность продукта реакции возобновить живой процесс при добавлении свежей порции мономера из-за того, что полимер образуется исключительно за счет реакции необратимого обрыва радикала роста; сами спиновые аддукты неустойчивы, и выделить их невозможно.

Псевдоживая полимеризация командует

Подавление необратимого обрыва радикалов роста в псевдоживой радикальной полимеризации позволяет избавиться от такого нежелательного явления, как гель-эффект. Суть его заключается в том, что возрастание вязкости реакционной среды, которое обычно наблюдается при полимеризации мономера в отсутствие растворителя, приводит к резкому торможению реакции обрыва макрорадикалов. Из-за этого скорость полимеризации возрастает, что сопровождается разогревом реакционной смеси, и получаются макромолекулы с более высокой молекулярной массой. Результатом гель-эффекта становятся образование полимера с широким молекулярно-массовым распределением и неоднородность самого полимерного образца (наличие в нем пузырей, отслаивание от стенок реакционного сосуда). Таким образом, устранение гель-эффекта, оказавшееся возможным благодаря, во-первых, появлению новых обратимых реакций с участием радикалов роста и, во-вторых, понижению стационарной концентрации макрорадикалов, имеет важное практическое значение: полимеризацию можно доводить до полного исчерпания мономера без опасения получить неоднородный продукт с плохими физико-химическими и физико-механическими свойствами.

Однако возможности псевдоживой радикальной полимеризации гораздо шире, чем просто контроль скорости процесса и молекулярно-массового распределения полимера. Прежде всего, важнейшее достоинство псевдоживой радикальной полимеризации в том, что по окончании реакции удастся по-

лучать композиционно-однородные сополимеры в широком интервале составов мономерной смеси (благодаря способности макромолекул «оживать» и расти дальше в ходе процесса). Отсутствие такой способности у макромолекул, образующихся в ходе классической радикальной полимеризации, приводит к накоплению в ходе процесса макромолекул различного состава и различной длины (рис.5).

Более того, если сополимер, полученный в ходе псевдоживой полимеризации, добавить к свежей порции мономерной смеси (того же или другого состава или просто другого мономера) и инициатора (при необходимости), то «ожившая» цепь будет присоединять к себе мономер и образовывать уже блок-сополимер (рис.6).

Таким, на первый взгляд, нехитрым способом можно *управлять распределением звеньев в макромолекуле*, каждый раз наращивая фрагмент полимерной цепи заданного состава. Однако этот процесс нельзя вести до бесконечности, поскольку по мере увеличения молекулярной массы полимера возрастает вязкость реакционной среды, а также уменьшается концентрация активных це-

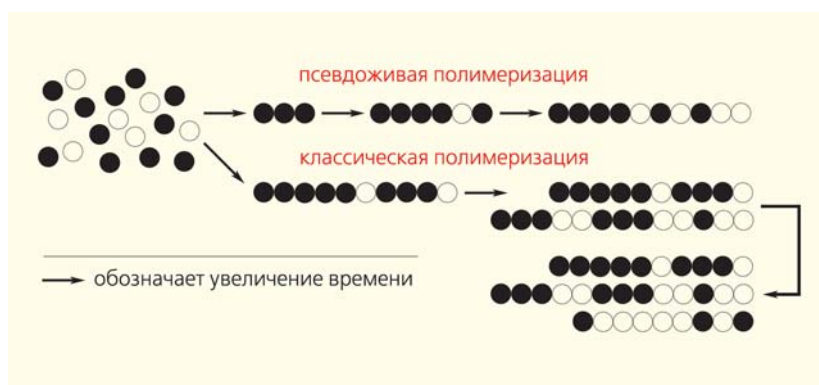


Рис.5. Псевдоживая радикальная сополимеризация в сравнении с классической: в первом случае образуется однородный по длине и по составу полимер, во втором — получаются цепочки разной длины и разного состава.

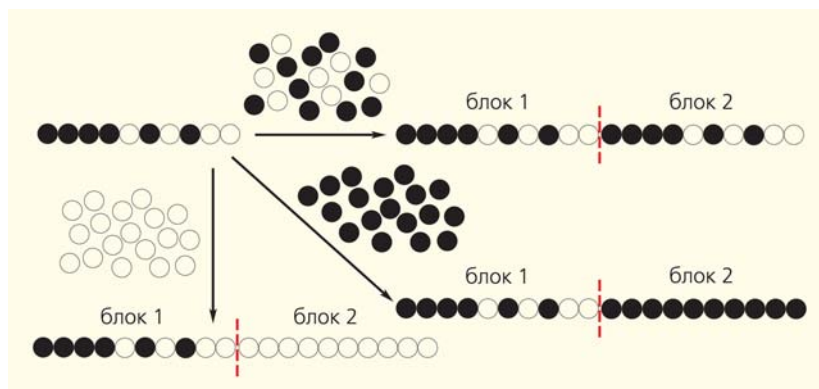


Рис.6. Образование блок-сополимера, в котором после добавления в смесь соответствующего мономера или смеси мономеров идет их последовательное присоединение к концу полимерной цепи.

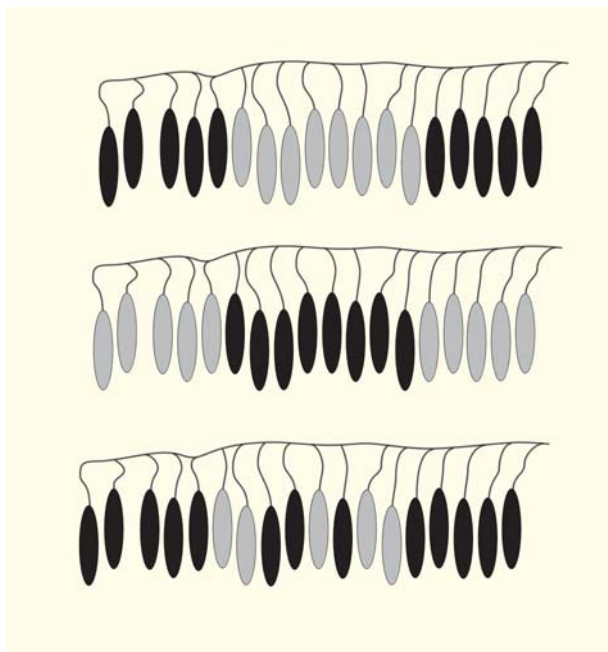


Рис.7. Гребнеобразные блок-сополимеры разного строения.

пей, так как их все труднее перевести в раствор. В результате увеличивается вклад побочных реакций, нарушающих псевдоживой механизм, и наряду с «живыми» цепями образуются неактивные «мертвые».

В зависимости от функциональности агента псевдоживой полимеризации и химической природы используемых мономеров можно получать макромолекулы разной архитектуры. Псевдоживая радикальная полимеризация удобна для синтеза *гребнеобразных жидкокристаллических блок-сополимеров* (рис.7), обладающих способностью формировать анизотропные мезофазы за счет самоорганизации боковых мезогенных групп и позволяющих объединять в одну макромолекулу группы с собственными функциональными свойствами — оптической активностью, фото-, электрочувствительностью и т.д.

Впервые полностью жидкокристаллические блок-сополимеры были получены в МГУ полимеризацией по механизму обратимой передачи цепи с использованием симметричных тригиокарбонатов (R–S–C(=S)–S–R) [14]; синтез блок-сополимеров на основе аморфных и жидкокристаллических блоков описан методом полимеризации с переносом атома [15].

Циклические макромолекулы получают, используя реакции «click chemistry»; этот термин ввел в обращение Б.Шарплес в 2001 г. для описания реакций, простых в исполнении, протекающих стереоспецифично и с высоким выходом в легкоудаляемых растворителях, с образованием легкоотделяемых побочных продуктов. Типичным примером можно считать синтез цикличес-

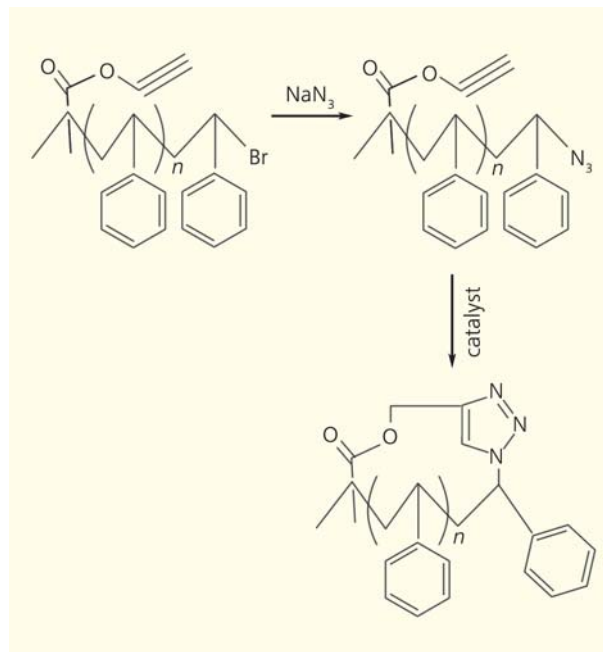


Рис.8. Схема синтеза циклических полимеров.

кого полистирола методом полимеризации с переносом атома (рис.8); аналогичный продукт можно получить и методом ОПЦ.

Синтез *звездообразного полимера* подразумевает использование такого полифункционального агента псевдоживой полимеризации (количество активных групп более двух), что все растущие полимерные цепи (лучи) исходили бы из одного центра [6]. При этом очень важно подобрать условия полимеризации таким образом, чтобы исключить протекание реакций обрыва между образующимися «звездами» (рис.9).

Для получения *привитых сополимеров* используют разные приемы прививки: «на», «от» и «через» (рис.10); конкретный выбор которых определяется природой мономера, густотой прививки и легкостью активации растущего центра [6].

Один из вариантов привитых полимеров — *молекулярные щетки* (одна привитая цепь приходится примерно на каждое повторяющееся звено основной цепи); основная и привитые цепи обычно имеют разную химическую природу. Последние успехи в этой области связаны с комбинацией конденсационных и полимеризационных полимеров (рис.11) [16].

Сверхразветвленные полимеры — древовидные макромолекулы нерегулярного строения. Их синтез осуществляют с помощью реакций поликонденсации и полимеризации полифункциональных мономеров.

При сополимеризации моно- и бифункционального (обеспечивающего появление разветвлений в цепи) мономеров, например стирола и дивинилбензола, уже на первых этапах образу-

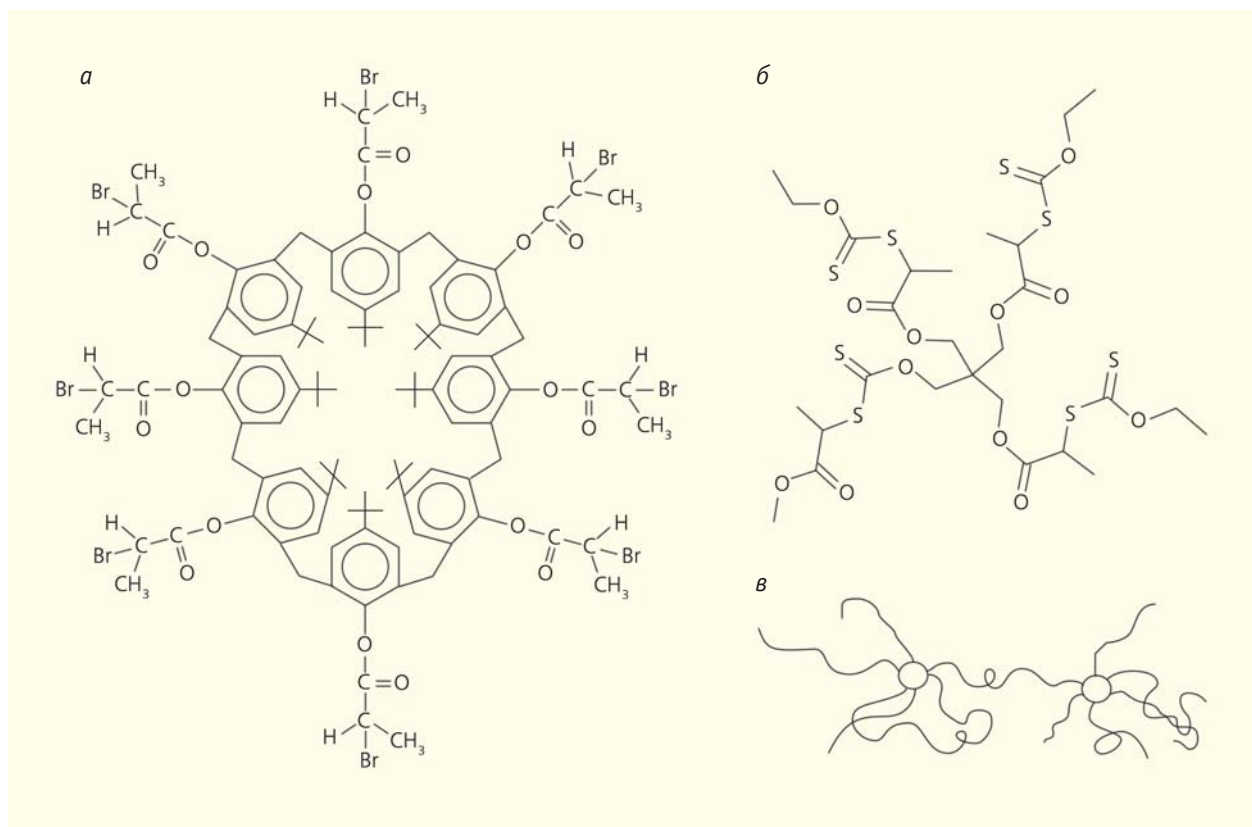


Рис.9. Инициаторы для синтеза звездообразных полимеров (а, б) и продукты обрыва «звезд» (в).

ется гель — сшитый полимер, содержащий некоторое количество линейных и разветвленных макромолекул. Максимальное содержание сверхразветвленной фракции отвечает сшивкам мономера вблизи начала гелеобразования, и, чтобы повысить ее выход, необходимо увеличить критическую для гелеобразования длину. Для этого следует понизить молекулярную массу первичной цепи (гипотетической цепи, получаемой в отсутствие реакций сшивания), повышая концентрацию инициатора, добавляя агент обрыва или передачи цепи. Однако лишь использование агентов псевдоживой полимеризации позволяет не только отдалить во времени стадию гелеобразования, т.е. увеличить время образования сверхразветвленного продукта, но и повысить регулярность ветвления цепей [17].

Приведенные примеры показывают: разнообразие уже доступных макромолекулярных структур, которые можно получить в рамках псевдоживой ра-

дикальной полимеризации, столь велико, что в дальнейшем прогресс в этой области будет зависеть от конкретных практических задач и, естественно, определяться навыками и фантазией исследователя.



Рис.10. Способы синтеза привитых сополимеров.

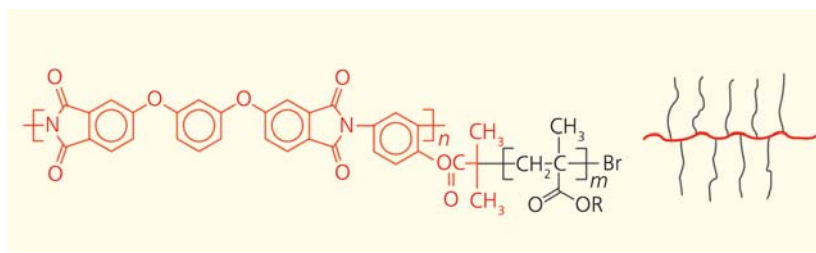


Рис.11. Молекулярные щетки.

Что дальше?

Итак, открытия последних десятилетий дали новый толчок развитию радикальной полимеризации, что позволило разработать подходы к синтезу макромолекул заданной структуры, молекулярной массы и топологии. К настоящему времени ученые научились сочетать в синтезе макромолекул сложной архитектуры достижения всех типов живых процессов — анионной, катионной и радикальной полимеризации, а также умело использовать поликонденсационные процессы. Это дает химикам-синтетикам практически безграничные возможности для решения практических задач — создания функциональных материалов для энергетики, электроники, фотоники, мембранных тех-

нологий, медицины (например, наноконтейнеров для доставки лекарств), композиционных и нанокоспозиционных материалов и т.д.

В каком направлении будет развиваться макромолекулярный дизайн дальше? Вероятно, часть исследователей нацелится на поиск новых, более простых методов контролируемого синтеза, которые позволят осуществлять этот синтез не только в лабораторных условиях, но и в промышленности. Другая же часть, как показывает анализ современной литературы, займется исследованиями, позволяющими на основании молекулярного строения цепи и ее архитектуры предсказывать свойства и области применения получаемого материала.

Так что в этой области нас еще ожидает дальнейший прогресс. ■

Литература

1. *Szwarc M.* "Living" polymers // *Nature*. 1956. V.178. N 4543. P.1168—1169.
2. *Kennedy J.P., Ivan B.* *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*. Munich, 1992.
3. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. М., 1987.
4. *Handbook of Radical Polymerization* / Ed. K.Matyjaszewski, T.P.Davis. Hoboken, 2002.
5. *Controlled/Living Radical Polymerization: From Synthesis to Materials* / Ed. A.H.E.Muller, K.Matyjaszewski. Weinheim, 2009.
6. *Hadjicristidis N., Pispas S., Floudas G.* *Block Copolymers: Synthesis Strategies, Physical Properties, and Applications*. Hoboken, 2003.
7. *Otsu T., Yoshida M.* Role of initiator-transfer-agent-terminator (iniferter) in radical polymerization // *Макромол. Chem. Rapid Commun.* 1982. V.3. P.127—132.
8. *Bledzki A., Braun D.* Polymerisationsauslösung mit substituierten Ethanen, 1. Polymerisation von Methylmethacrylat mit 1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-diphenoxyethan // *Макромол. Chem.* 1981. V.182. P.1047—1056.
9. *Оганова А.Г., Смирнов Б.Р., Иоффе Н.Т. и др.* Обратимое ингибирование при радикальной полимеризации бутилакрилата в присутствии порфиринакобальта // *ДАН*. 1983. Т.268. №4. С.917—920.
10. *Solomon D.H., Rizzardo E., Cacioli P., inventors*; Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (AU), assignee; US4581429, 1985.
11. *Wang J.S., Matyjaszewski K.* Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. V.117. P.5614—5615.
12. *Cbiefari J., Cbong Y.K., Ecrole F., et al.* Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process // *Macromolecules*. 1998. V.31. №16. P.5559—5562.
13. *Handbook of RAFT Polymerization* / Ed. C.Barner-Kowollik. Weinheim, 2008.
14. *Шиббаев В.П., Иванов М.Г., Бойко Н.И., Черникова Е.В.* Новый подход к синтезу жидкокристаллических трехблочных сополимеров с холестерической структурой // *ДАН*. 2009. Т. 427. № 4. С.1—3.
15. *Yu H., Naka Y., Sbishido A., Ikeda T.* Well-defined liquid-crystalline diblock copolymers with an azobenzene moiety: synthesis, photoinduced alignment and their holographic properties // *Macromolecules*. 2008. V.41. №21. P.7959—7966.
16. *Якиманский А.В., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М. и др.* Прививочная сополимеризация виниловых мономеров на полиимидных макроинициаторах методом радикальной полимеризации с переносом атома // *Известия РАН. Серия химическая*. 2012. №5. С.994—1004.
17. *Иржак В.И.* Архитектура полимеров. М., 2012.