

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 1, серия С, 2021

ОБЗОРЫ

Полимерные загадки химической физики

Ал. Ал. Берлин

3

Кинетические особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в условиях обратимого ингибирования нитроксилами

М. Ю. Заремский, В. В. Одинцова

14

Современные пористые полимерные имплантаты: получение, свойства, применение

Р. С. Ковылин, Д. А. Алейник, И. Л. Федюшкин

33

Реактопласты на основе бис-фталонитрилов в качестве термостойких матриц для полимерных композиционных материалов

*Б. А. Булгаков, О. С. Морозов, И. А. Тимошкин,
А. В. Бабкин, А. В. Кепман*

54

ПОЛИМЕРНЫЕ ЗАГАДКИ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

© 2021 г. Ал. Ал. Берлин^{а,*}

^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

*e-mail: berlin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 17.12.2020 г.

После доработки 12.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Рассмотрены проблемы, возникшие в процессе исследовательской работы при решении разнообразных прикладных и научных задач. В основном, это касалось синтеза и различных свойств полимеров. Особое внимание уделено явлениям, на первый взгляд, загадочным, требующим нетривиального подхода для их объяснения. Только понимание сути самого явления позволило получить ответ и найти адекватное качественное и количественное описание очередной загадки природы.

DOI: 10.31857/S2308114721010015

Что такое наука?.. Каждый человек имеет свой ответ на этот вопрос. Одни считают, наука — это установление новых законов природы, но такое происходит чрезвычайно редко. Некоторые полагают, что наука — это создание моделей, в том числе математических, описывающих различные природные явления. Для меня наука состоит из загадок, преподносимых нам природой, которые необходимо разгадать. Причем, когда наконец удастся решить проблему, т.е. отгадать загадку (или думать так), получаешь несказанное удовольствие — главный стимул занятий наукой, во всяком случае для меня. Это и есть фундаментальная наука. Но существует и прикладная наука, цель которой — создание новых материалов, веществ, процессов. Везде присутствует творчество, но оно разное. В первом случае нами движет любопытство, во втором — некоторое задание извне. Впрочем, разделения науки в жизни не происходит в том смысле, что часто люди, занимающиеся фундаментальной наукой, одновременно делают и какие-то прикладные работы, поскольку фундаментальный результат приводит к необходимости довести его до практики. Иначе, выполнение прикладной задачи иногда приводит к возникновению фундаментальной проблемы. Так, изучение практически важных проблем горения для борьбы с пожарами, создания двигателей и прочего привело к теории горения, распространения пламени и т.д. Напротив, чисто фундаментальные ядерные исследования вылились в атомную бомбу. Причем занимались фундаментальными и прикладными исследованиями одни

и те же люди. Конечно, в прикладные работы вовлечено гораздо больше людей, ресурсов, и таких примеров множество.

Конструирование приборов или создание процессов по известным принципам — здесь уже выступает инженерия, тоже, конечно, требующая творческого подхода. На всем этом зиждется развитие промышленности и вообще цивилизации, прогресс человечества.

Приведу несколько примеров таких загадок, встретившихся на моем пути и касающихся, главным образом, природных и искусственных полимерных материалов.

ПОЧЕМУ АТМОСФЕРА ЗЕМЛИ СОДЕРЖИТ 21% КИСЛОРОДА?

Возможным ключом к ответу является процесс горения лесов. Леса увеличивают концентрацию кислорода, а пожары снижают. Существенным моментом в этом динамическом равновесии оказываются критические условия горения древесины [1–3]. При исследовании и сравнении горючести различных материалов пользуются такой характеристикой, как кислородный индекс. Это минимальная концентрация кислорода в подавляющей смеси азот–кислород, при которой поддерживается самостоятельное горение образца материала в определенных стандартных условиях. Удивительным образом для древесины такая величина (~21%) совпадает с составом атмосферы Земли.

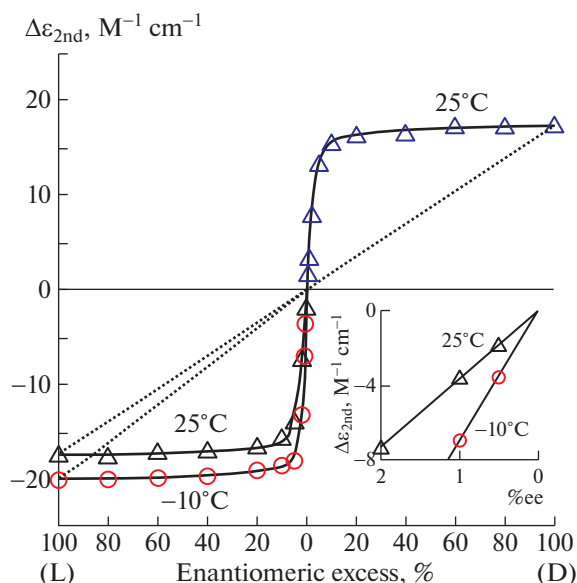
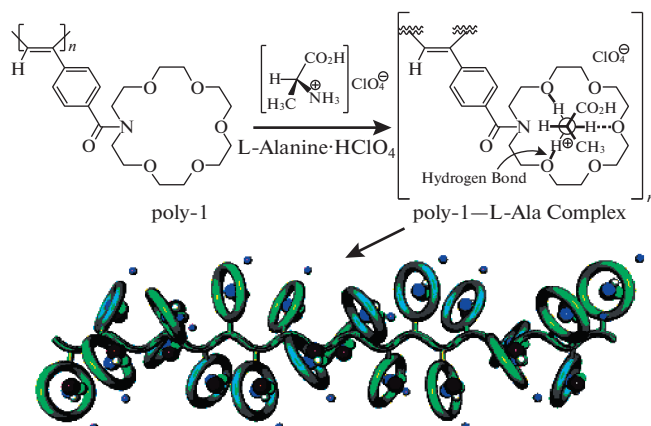


Рис. 1. Зависимость интенсивности двулучепреломления от соотношения *L*- и *D*-изомеров при двух температурах [4]; на вставке – данные около стехиометрии в увеличенном масштабе.

ОТКУДА В ЖИВЫХ ОРГАНИЗМАХ ВЫДЕЛЕННАЯ ХИРАЛЬНОСТЬ?

Биологические молекулы (аминокислоты в белках, сахара в ДНК и РНК) во всех живых организмах имеют одну и ту же хиральность и лишь один из двух возможных стереоизомеров, причем во всех случаях они закручены в одну и ту же сторону. Это общее свойство, присущее живым организмам, – использовать аминокислоты только одного типа, впервые обнаружил великий французский ученый XIX века Луи Пастер. Как же возникла в живых организмах выделенная хиральность?

В работах японских авторов [4–8] продемонстрирован следующий удивительный эффект. Для определенных систем – макромолекулы и смеси оптических изомеров низкомолекулярного хирального соединения – полимерная цепь при комплексобразовании с одним изомером сворачивается в правую (условно) спираль, а с другим – в левую:



Самым необычным оказалось то, что при использовании смеси хиральных изомеров цепь образует только один тип спирали, соответствующий преобладающему изомеру, даже если его избыток очень невелик. Так, на рис. 1 можно видеть резкий переход двулучепреломления, т.е. переход спирали одного типа в другой при незначительном отклонении от рацемической смеси¹.

Возможным объяснением данного эффекта является необходимость наличия зародыша спирали большой длины для сворачивания всей макромолекулы [9]. Соотношение вероятностей образования *L*- и *D*-зародышей зависит от их длины по степенному закону. Поэтому небольшое различие в количестве изомеров приводит к значительной разнице вероятностей образования зародыша спирали, тем большей, чем длиннее зародыш. Такие рассуждения объясняют возможный механизм усиления незначительной разницы в хиральности низкомолекулярных соединений, возникшей, например, случайным образом при их синтезе. Главная роль в таком усиливающем эффекте отведена полимерному состоянию, ведь не зря белки, ДНК, РНК и другие элементы живого считаются высокомолекулярными соединениями.

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Авторы, изучающие химические реакции в твердой фазе при высоких значениях давления в условиях деформации сдвига на наковальнях Бриджмена (рис. 2а), обратили внимание на тот факт, что выход продукта определяется углом поворота деформации, а не ее скоростью, т.е. практически не зависит от времени [10, 11]. Иными словами, при построении кинетических кривых следует использовать координаты выход–сдвиговая деформация вместо привычных координат выход–время. При сдвиговой деформации смеси двух твердых порошков поверхность раздела, вблизи которой идет их взаимодействие и образуется продукт реакции, однозначно связана с величиной деформации (рис. 2б) [12].

Поэтому выход продукта зависит только от деформаций в отсутствие диффузионных процессов, затрудненных в твердой фазе. Очевидно, что при проведении твердофазных химических реакций в других смесительных аппаратах (экструдеры, смеситель Брабендера и другие) ситуация будет аналогичной, хотя и более сложной из-за неоднородности сдвиговых деформаций.

¹ Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

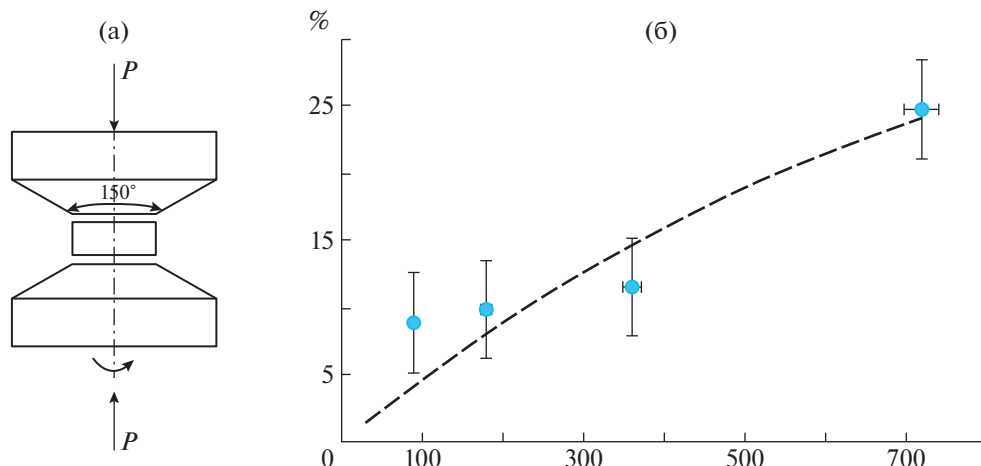


Рис. 2. Наковальни Бриджмена (а) и зависимость выхода стеарата кальция от угла поворота наковален при реакции стеариновой кислоты с оксидом кальция (б) [11].

ПЛАВЛЕНИЕ И СТЕКЛОВАНИЕ – РАЗЛИЧНОЕ И ОБЩЕЕ

Следующие две загадки касаются стеклообразного состояния вещества (в том числе полимеров), которое, несмотря на отсутствие дальнего порядка, демонстрирует часто те же макрокопи-

ческие свойства, что и кристаллы, хотя объяснение этим свойствам для кристаллов дается с учетом существования в них дальнего порядка. Остановлюсь на двух явлениях: переход твердое тело–жидкость и пластическая деформация.

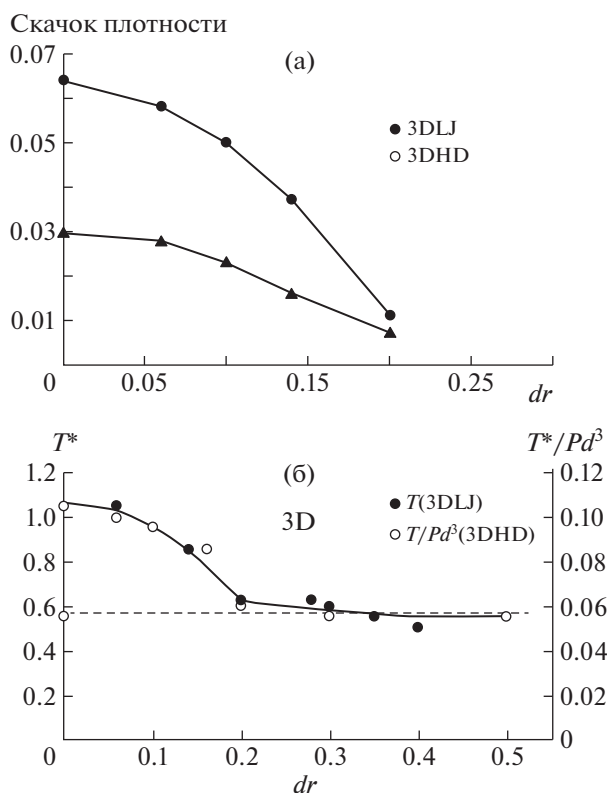
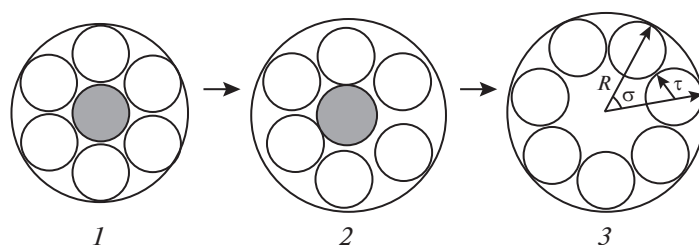


Рис. 3. Зависимости скачка плотности (а) и температуры перехода (б) от разницы радиусов сфер двух типов, случайно расположенных в пространстве [17].

Молекулярно-динамическое моделирование простых геометрических объектов – дисков и сфер позволяет наблюдать постепенный переход от кристаллического состояния к стеклообразному [13–17]. Для этого достаточно рассмотреть однородную смесь частиц двух диаметров. Когда все частицы одинаковые, система представляет собой полностью упорядоченный кристалл. При изменении отношения диаметров смесь постепенно переходит в неупорядоченное стеклообразное состояние при низкой температуре. Нагревая эти системы, можно наблюдать переход из твердого состояния в жидкое. Для одинаковых частиц при небольшой разнице диаметров такой переход сопровождается скачком плотности (фазовый переход первого рода, плавление), а когда разница диаметров превышает некоторое критическое значение, скачка плотности не происходит (размягчение стекла, стеклование при охлаждении). Важно отметить, что с ростом разницы в размере частиц температура перехода из твердого состояния в жидкое непрерывно снижается (рис. 3).

Молекулярно-динамическое моделирование показало, что и плавление кристаллов, и размягчение стекла при увеличении температуры, а соответственно, и объема происходят тогда, когда становится возможным обмен соседними частицами. Простая модель из семи дисков на плоскости, демонстрирующая переход твердого тела (1, 2) в жидкость (3) при увеличении температуры:



Так, при дальнейшем увеличении температуры начинается диффузия частиц, в результате чего сдвиговая деформация может возникать между переходами кристалл–жидкость и стекло–жидкость, при этом различие переходов заключается в том, что в точке перехода при плавлении кристалла теряется дальний порядок и, следовательно, наблюдается скачок энтропии, а значит, и энтальпии, что характерно для фазового перехода первого рода. При размягчении стекла упорядоченность не меняется, так как в твердом стекле нет дальнего порядка, и поэтому скачков энтропии и энтальпии не возникает.

Пластическая деформация кристаллических тел происходит с увеличением числа дислокаций и их перемещением. В стекле нет дальнего порядка и нет дислокаций, но макроскопические проявления деформации, такие как предел текучести и полосы сдвига, те же, что и в кристаллах. Молекулярно-динамическое моделирование показало [18–22], что пластическая деформация в стеклах всегда (в том числе и при одноосном сжатии)

сопровождается увеличением объема, т.е. снижением плотности. Аналогичные результаты демонстрирует эксперимент. Заметим, что при деформации вблизи температуры стеклования наблюдается релаксация объема, и в эксперименте уменьшения плотности можно не заметить. Красивое доказательство снижения плотности было получено при моделировании процесса деформации твердых дисков и эллипсов на плоскости. В процессе деформации при переходе к пластическому течению (максимум на диаграмме сжатия, напряжение – деформация, σ – ϵ) появляются полосы сдвига (рис. 4). При этом увеличивается объем, снижается плотность, а также уменьшается число контактов между твердыми частицами, и именно в области полос сдвига частицы имеют малое количество контактов друг с другом и, соответственно, пониженную плотность.

Таким образом, в стеклах при сдвиге формируются зоны пониженной плотности, в которых облегчена деформация, точно так же, как в областях скопления дислокаций в кристаллических телах.

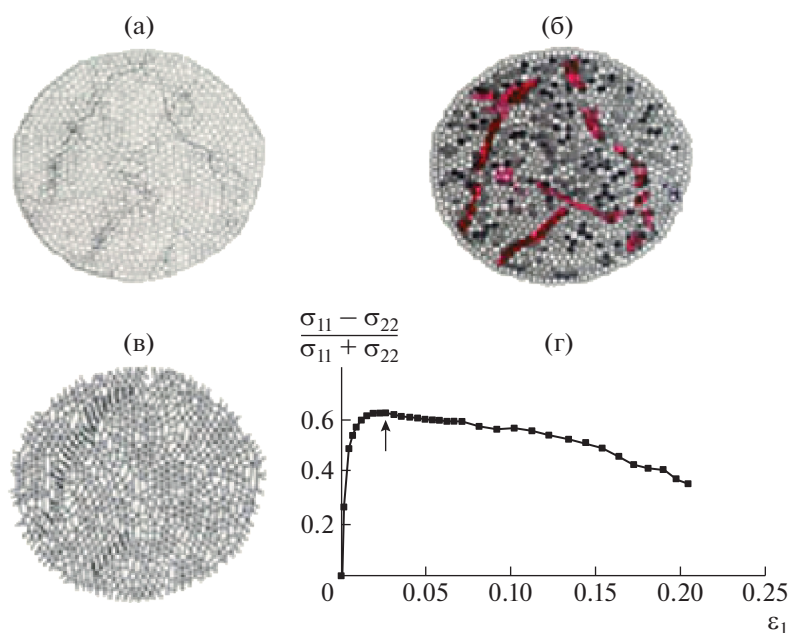


Рис. 4. Пространственное распределение локальной деформации (а), частиц с малым числом контактов, отмеченных красным цветом (б), и направлений контактов (в) на пластической стадии деформации (г, показано стрелкой) при одноосном сжатии по вертикальной оси неупорядоченной системы твердых эллипсов [19].

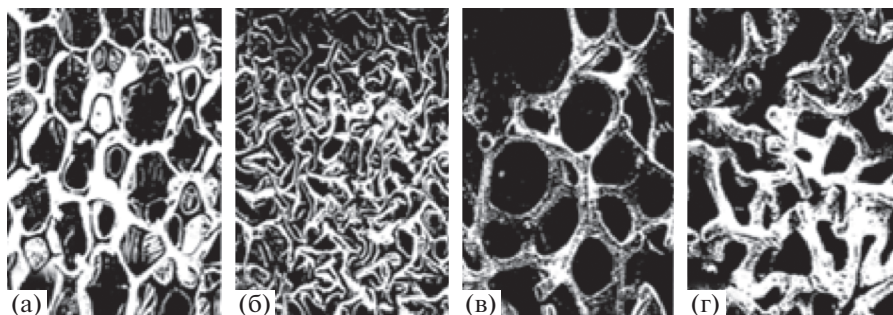
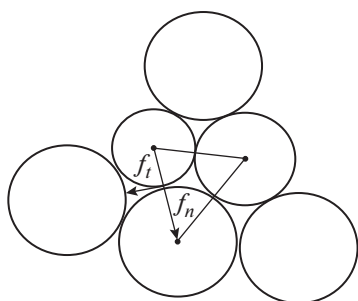


Рис. 5. Электронные микрофотографии пены из полиэфира (а, б) и меди (в, г) до (а, в) и после (б, г) всестороннего сжатия [25].

ВСЕ ОБЫЧНЫЕ ИЗОТРОПНЫЕ ТЕЛА ИМЕЮТ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПУАССОНА

Обычные изотропные тела расширяются в поперечном направлении при одноосном сжатии. Однако теория дает возможность коэффициенту Пуассона μ изменяться в пределах от 0.5 до -1.0 . Тело сохраняет свой объем при $\mu = 0.5$ и форму при $\mu = -1.0$. Моделирование системы мягких сфер с двумя независимыми коэффициентами — нормальной и тангенциальной жесткостью, характеризующими контакт между частицами, показало, что величина $\mu = -1.0$ может быть достигнута при условии значительного преобладания тангенциальной жесткости над нормальной [23, 24]:



Все обычные потенциалы взаимодействия атомов друг с другом — центральные (тангенциальная жесткость существенно меньше нормальной) или близки к ним. Это могло бы оказаться абстрактным рассуждением, если бы не экспериментальная работа американских авторов [25], в которой специальным образом был синтезирован новый класс полимерных и металлических пен с отрицательным коэффициентом Пуассона (около -1.0). Метод получения такой пены состоял в следующем: обычную очень легкую полимерную или металлическую пену подвергали всестороннему сжатию и фиксировали в таком состоянии. При этом внутренние перегородки теряли устойчивость и изгибались (рис. 5). Такая изогнутая перегородка имеет тангенциальную жесткость больше, чем нормальная жесткость. Следова-

но, для получения отрицательного коэффициента Пуассона достаточно создать структуру, узлы которой связаны потенциалом или элементами, имеющими большую тангенциальную и малую нормальную жесткость.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЛИ ДИФфуЗИОННЫЙ РЕЖИМ ПРОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Принято считать, что при организации промышленных процессов следует стремиться к проведению химических реакций в кинетическом режиме. Приведем примеры, когда с точки зрения улучшения качества продукта и технологических параметров процесса выгоднее диффузионный режим.

Представим полимеризацию газообразного формальдегида в открытой системе [26, 27]. Газообразный формальдегид подается в реактор с раствором катализатора, растворяется и полимеризуется в нем. В зависимости от условий (скорость подачи и растворения, концентрация катализатора и другие) возможны различные режимы химического процесса. Предельными режимами являются кинетический, когда скорость лимитируется скоростью самой химической реакции полимеризации, и диффузионный, когда процесс лимитируется скоростью подвода мономера, т.е. скоростью его подачи в реактор или растворения в жидкой фазе. Важно, что критическим, устанавливающим качество полимера, параметром в данном случае является его молекулярная масса. Она, в свою очередь, определяется реакцией передачи цепи на примеси воды и метанола в формальдегиде. Поэтому необходимой и важной стадией производства полиформальдегида можно назвать его очистку от примесей. Рассмотрим два предельных случая.

При кинетическом режиме значения концентрации формальдегида $[\Phi]_ж$ и примеси $[\text{Пр}]_ж$ равны их растворимости, а средняя степень (DP) полимеризации, пропорциональная молекулярной

массе полимера, равна отношению скорости роста и передачи цепи:

$$DP = \frac{k_p [\Phi]_{\text{ж}} [A^*]}{k_n [\text{Пр}]_{\text{ж}} [A^*]} = \frac{k_p K_{\Phi} [\Phi]_{\text{г}} [A^*]}{k_n K_{\text{Пр}} [\text{Пр}]_{\text{г}} [A^*]},$$

где $[A^*]$ – концентрация активных центров, k_p и k_n – константы скорости роста и передачи на примесь, K_{Φ} и $K_{\text{Пр}}$ – константы растворимости формальдегида и примеси, $[\Phi]_{\text{г}}$ и $[\text{Пр}]_{\text{г}}$ – концентрация формальдегида и примеси в газовой фазе соответственно.

При диффузионном режиме в реакцию полностью вступают поступающие в раствор из газовой фазы формальдегид и примесь. Тогда $DP = \frac{\beta_{\Phi} [\Phi]_{\text{г}}}{\beta_{\text{Пр}} [\text{Пр}]_{\text{г}}}$, где β_{Φ} и $\beta_{\text{Пр}}$ – коэффициенты массопередачи для формальдегида и примеси. Отношения $\frac{K_{\Phi}}{K_{\text{Пр}}}$ и $\frac{\beta_{\Phi}}{\beta_{\text{Пр}}}$ мало отличаются от единицы, в то время как для катионной полимеризации формальдегида $\frac{k_p}{k_n} \ll 1$. Именно поэтому ММ полимера оказывается вы-

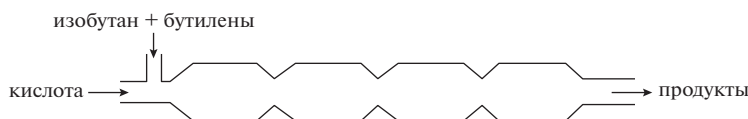
ше при проведении реакции в диффузионном режиме.

Еще один интересный и неожиданный результат состоит в том, что ММ полимера возрастает при увеличении концентрации катализатора, поскольку при этом происходит переход от кинетического к диффузионному режиму. Количественным критерием перехода служат соотношения

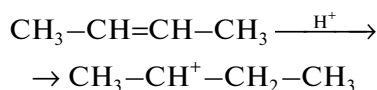
$$A^* \ll \frac{\beta_{\Phi} S}{k_p V K_{\Phi}} \left(A^* \ll \frac{\beta_{\text{Пр}} S}{k_p V K_{\text{Пр}}} \right) \text{ для кинетического режима и } A^* \gg \frac{\beta_{\Phi} S}{k_p V K_{\Phi}} \left(A^* \gg \frac{\beta_{\text{Пр}} S}{k_p V K_{\text{Пр}}} \right) \text{ – для диффузионного.}$$

Здесь V – объем жидкости в реакторе, а S – площадь поверхности, через которую происходит растворение газов. Предполагается, что концентрация реагентов в жидкости постоянна по объему, т.е. перемешивание осуществляется достаточно эффективно.

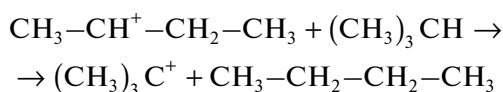
Промышленное крупнотоннажное производство – получение высокооктанового бензина путем сернокислотного алкилирования изобутилена бутиленами является важным производственным процессом. В таком случае диффузионный режим оказывается полезным [28]:



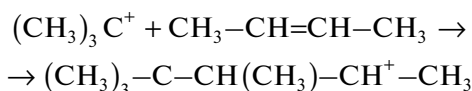
Общепринято, что каталитическое алкилирование изоалканов осуществляется через промежуточное образование ионов карбония:



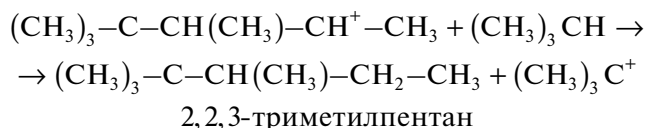
Вторичный ион карбония менее устойчив, чем третичный, вследствие чего происходит быстрый обмен гидрид-ионом с изопарафином:



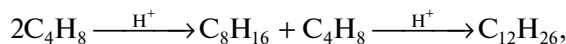
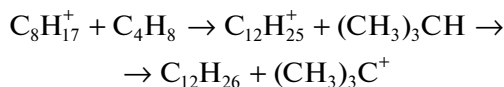
Образующийся третичный карбоний-катион реагирует с исходным олефином:



Получившийся ион карбония склонен к внутримолекулярным перегруппировкам, сопровождающимися миграцией водорода и метильных групп. Ионы карбония взаимодействуют с изобутаном, в результате чего образуются C_8H_{18} и третичный бутил-катион:



Основным и наиболее ценным продуктом являются изомерные углеводороды C_8H_{18} . Кроме того, процесс сопровождается побочными реакциями, например

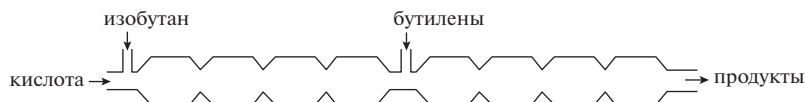


приводящими к получению ненасыщенных полимеров, ухудшающих качество алкилата и ведущими к повышенному расходу катализатора.

Использование избытка изоалканов подавляет все побочные реакции, положительно влияет на выход и качество алкилата, повышает его октановое число, снижает расход катализатора и себестоимость продукта. Оказалось, однако, что если подавать вначале серную кислоту с изобутаном, создавая эмульсию, а только потом бутилены, то существенно уменьшается количе-

ство побочных продуктов и расход кислоты (образуется меньше кислого гудрона) и улучшается

качество продукта (значительно повышается октановое число):



Какова же причина наблюдаемого явления? Объяснение может заключаться в следующем: после смешения кислоты с изобутаном образуется эмульсия кислоты в изобутане либо изобутана в кислоте (рис. 6). Эта эмульсия попадает в среду бутиленов, и они начинают растворяться в изобутане и (или) в кислоте. Диффузия в первом случае идет с поверхности мицеллы, и концентрация бутиленов у поверхности кислоты мала. Таким образом, реакция протекает в избытке изобутана, что и требуется для получения качественного продукта – алкилата и снижения расхода кислоты (уменьшения количества кислого гудрона). В этих условиях нет необходимости создавать большой избыток изобутана. Необходимым условием низкой концентрации бутиленов в зоне химической реакции является их медленная диффузия в изобутане по сравнению со скоростью самой реакции алкилирования:

$$\frac{\delta^2}{D} \ll \frac{1}{k[C_4H_{10}]}$$

Здесь $\frac{\delta^2}{D}$ – характерное время диффузии, где δ – толщина пленки изобутана, D – коэффициент диффузии бутилена в изобутане; $\frac{1}{k[C_4H_{10}]}$ – характерное время химической реакции, где k – эффективная константа скорости бимолекулярного процесса превращения бутилена на границе раздела фаз кислота–изобутан.

Следовательно, переход в диффузионную область позволяет обеспечить в месте протекания химической реакции (вблизи поверхности серной кислоты) большой избыток изобутана, хотя в среднем по объему это может быть и не так. Таким образом, при полимеризации формальдегида диффузионный режим позволяет увеличить молекулярную массу продукта, а при сернокислотном алкилировании изобутана бутиленами в диффузионном режиме повышается выход продукта, октановое число и уменьшается расход катализатора.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТРИМЕРА ФОРМАЛЬДЕГИДА ТРИОКСАНА

История началась с загадки [29–36]. Был обнаружен высокий (вплоть до семи) порядок скорости полимеризации в зависимости от концентрации триоксана, не связанный со значением диэлектрической постоянной или другими физико-химическими свойствами растворителя (таблица 1).

В ряде случаев (например, в *n*-гептане и циклогексане) прослеживалась аномальная зависимость выхода полимера от концентрации мономера с максимумом и минимумом на кривой (рис. 7). Оказалось, что эти особенности обусловлены гетерогенным и обратимым характером полимеризации триоксана при большой (1) и малой (2) концентрации мономера:

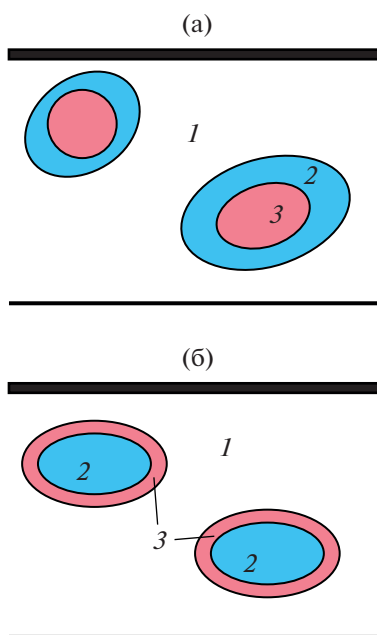
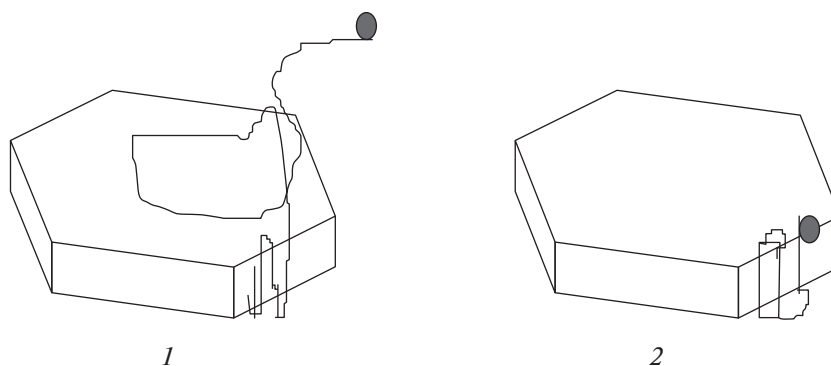


Рис. 6. Схема эмульсии кислоты в изобутане (а) и изобутана в кислоте (б): 1 – бутилены, 2 – изобутан, 3 – кислота.



Наличием двух типов активных центров, находящихся в растворе и на поверхности твердого полимера, их превращением друг в друга при кристаллизации полимера и различием по термодинамическим и кинетическим параметрам удалось объяснить все удивительные особенности кинетики. Кроме того, структура образующегося полимера существенно зависит от условий полимеризации [37, 38]. Так, при низкой концентрации мономера, когда процесс термодинамически возможен только благодаря выпадению в твердую фазу и реакция протекает на активных центрах, расположенных на твердой поверхности полимера, формируются крупные полимерные кристаллы. При высокой концентрации мономера полимеризация идет на активных центрах в растворе, а полученный полимер выпадает в осадок в виде мелких частиц случайной формы (рис. 8).

В этой связи, возникла идея термодинамического регулирования структуры (в том числе и молекулярной) полимера [39–41]. В частности, было показано, что состав сополимера триоксана и диоксалана совершенно различен при полимеризации, протекающей при концентрации триоксана выше и ниже ее предельного равновесного значения по отношению к растворенному полимеру. В первом случае наблюдается обычная зависимость состава полимера от состава мономер-

ной смеси при примерно равных константах сополимеризации. Во втором случае независимо от состава мономерной смеси образуются крупные кристаллы сополимера одного и того же состава.

КАК ДОБИТЬСЯ ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТИ?

Почему проволока или полимерная расческа легко ломаются при нескольких изгибах, а деревья гнутся под ветром, но не ломаются?

Прочность – величина, характеризующая способность материала или конструкции сопротивляться разрушению под действием внешней нагрузки [42]. Есть как минимум две проблемы, которые усложняют однозначную интерпретацию этого определения, особенно для композиционных материалов. Во-первых, множество различных механизмов разрушения и их конкуренция, а во-вторых, изменение внешней нагрузки. Несколько конкретных примеров. Рассмотрим ориентированный волокнистый композит. При растяжении вдоль волокон работают три основных механизма разрушения: накопление разрывов волокон, распространение трещины поперек приложенной внешней силы растяжения и размотка, т.е. расслоение материала вдоль волокон. При сжатии вдоль волокон механизмы другие: потеря устойчивости волокон, расслоение вдоль волокон с последующей потерей устойчивости фрагмен-

Таблица 1. Порядок n скорости полимеризации триоксана по мономеру в различных растворителях, $W \sim [M]^n$

Катализатор	Растворитель	ϵ	$T, ^\circ\text{C}$	Порядок по мономеру
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	C_6H_6	2.0	55	3
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	C_6H_{12}	2.0	55	7
SnCl_4	CHCl_3	4.8	20	6
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.6	30	3
$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5.6	50	4
SnCl_4	CH_2Cl_2	9.0	20	4
SnCl_4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	10.3	30	3
SnCl_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	35.0	30	3

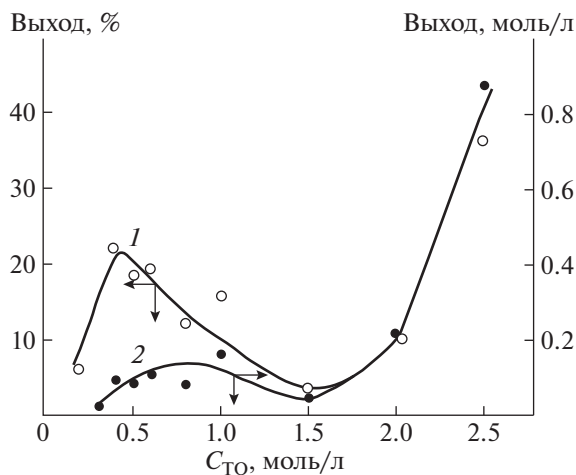


Рис. 7. Зависимость выхода полимера в процентах (1) и в моль/л (2) от исходной концентрации триоксана в *n*-гептане [29, 30].

тов материала и резкий изгиб или разрушение (исчерпание несущей способности) волокон с образованием складки под углом $\sim 45^\circ$ по отношению к приложенной силе сжатия. Для каждого механизма свои критические условия и требования к свойствам матрицы (связующего), границе раздела волокно–матрица и другие. Поскольку

механизмы разрушения могут быть различными для конструкции и вырезанного для испытаний образца, не исключены ошибки при перенесении результатов стандартных испытаний на расчет конструкций.

Помимо упомянутых двух простых способов статического нагружения ориентированного волокнистого композита еще существует динамическое (или ударное) нагружение, циклическое приложение растягивающих, сжимающих или изгибных внешних сил и многое другое.

Часто улучшение прочности при одном виде нагрузки приводит к ее ухудшению при другом. Так, обычное оконное стекло – довольно прочный материал при статическом медленном нагружении, но оно легко бьется при ударе. В механике существует понятие статической прочности и вязкости разрушения, характеризующее сопротивление росту трещины в материале. Стекло имеет очень низкую вязкость разрушения, в нем легко распространяется трещина. Металлы могут иметь как высокую прочность, так и высокую вязкость разрушения. Эти показатели во многом определяются возможностью движения дислокации [43]. Чем легче двигаются дислокации, тем ниже статическая прочность, но выше вязкость разрушения, и тем труднее распространяться трещине. Поэтому введение специальных добавок,

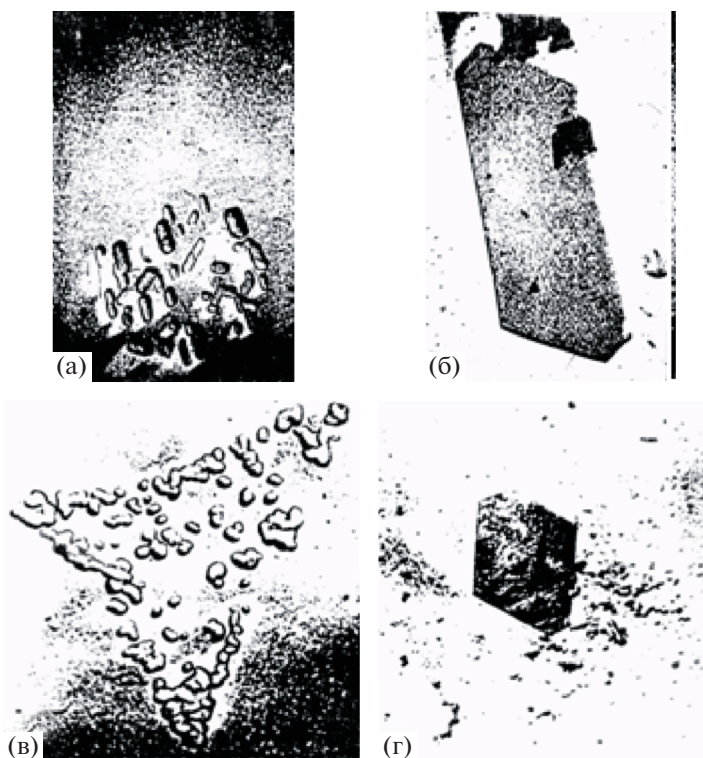


Рис. 8. Микрофотографии полимеров триоксана, полученных в нитробензоле (а, б) и хлористом метиле (в, г) при высокой (а, в) и низкой (б, г) концентрации мономера.

затрудняющих движение дислокаций (например, углерода в железо) приводит не только к увеличению статической прочности, но и к увеличению хрупкости, легкости распространения трещин.

Природа и человек вслед за ней нашли выход из этого противоречия, создав волокнистые (армированные) композиционные материалы, такие как дерево или стеклопластик. В этом случае трещина, возникнув, допустим, при разрыве волокна, наталкивается на соседнее волокно, поворачивает и начинает двигаться вдоль него из-за большой разницы в прочности волокон и связующего или раздела фаз. Таким образом, трещина, исходно распространяющаяся поперек нагрузки, после поворота становится значительно менее опасной. Так происходит при нагружении ориентированного волокнистого материала вдоль волокон. Выбрав нужную схему армирования, расположения различных слоев в зависимости от внешней нагрузки, можно получить равнопрочный материал, чего не удастся достичь для изотропного материала. Рассмотрим для примера трубу, работающую при большом внутреннем давлении, когда радиальное напряжение примерно вдвое превышает осевое. Это означает, что труба из изотропного материала (металл, полимер, керамика) всегда лопается вдоль оси от радиального напряжения, поскольку мы как бы слишком много материала положили вдоль оси. Из однонаправленного анизотропного материала можно сконструировать равнопрочную конструкцию, положив вдоль оси в 2 раза меньше слоев, чем по радиусу. Аналогичным образом удастся сконструировать и другие, более сложные детали, формируя равнопрочные изделия. Данный пример показывает, как можно примирить две различные характеристики прочности — статическую прочность и вязкость разрушения.

Еще одна характеристика прочности материала — усталостная прочность при циклическом изгибе. Хорошо известно, что металлическую проволоку достаточно несколько раз согнуть, чтобы она сломалась [44, 45]. То же самое происходит, например, с пластмассовой расческой. Дело в том, что в кристаллических и стеклообразных твердых телах при большой пластической деформации накапливаются дефекты (дислокации в кристаллических телах, дилатации в стеклах, крейзы в полимерах), которые превращаются в трещины, приводящие, в конце концов, к разрушению материала. В жидкостях, напротив, при деформации (течении) дефекты не накапливаются или быстро релаксируют, и тело приходит в равновесное состояние. Поэтому природа придумала для больших изгибных деформаций твердых тел, например костей, специальное устройство — сустав, содержащий жидкую смазку, в которой и происходят большие деформации. Аналогичным образом работает смазка в подшипниках.

Особенно интересно устроено дерево. В нем, живом, есть жидкий сок, который, по-видимому, и принимает на себя большие изгибные деформации [46–48]. Если дерево или ветка высыхают, то они становятся хрупкими и легко ломаются при изгибе. При низких значениях температуры жидкий сок, казалось бы, должен замерзнуть и дерево станет хрупким. Но в таких деревьях, как лиственница, которые хорошо себя чувствуют даже в сибирские морозы, в качестве сока выступает водный раствор арабиногалактана — полисахарида, замерзающего при очень низкой температуре [46, 47]. Еще один материал, в котором дефекты при деформации не накапливаются, — эластомеры и резины. Дело в том, что при обычных условиях они также находятся в жидком состоянии, и времена релаксации структуры у них очень небольшие. Так устроены мышцы у животных и человека, а также шины и другие резиновые изделия, созданные человеком [44, 45].

Работа выполнена в рамках Госзадания (госрегистрация № АААА-А20-120030590042-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А.А., Халтуринский Н.А., Шаулов А.Ю. // Горение и плазмохимия. 2006. Т. 4. № 2. С. 79.
2. Берлин Ал.Ал. // Соросовский образовательный журн. 1996. № 9. С. 57.
3. Марголин А.Д. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 264. № 4. С. 888.
4. Nonokawa R., Yashima E. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1278.
5. Yashima E., Maeda K., Okamoto Y. // Nature. 1999. V. 399. P. 449.
6. Ishikawa M., Maeda K., Yashima E. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 7448.
7. Brunsveld L., Folmer B.J.B., Meijer E.W., Sijbesma R.P. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 4071.
8. Green M.M., Peterson N.C., Sato T., Teramoto A., Cook R., Lifson S. // Science. 1995. V. 268. P. 1860.
9. Аветисов В.А., Берлин А.А., Иванов В.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 395. № 4. С. 3.
10. Zharov A.A. // Polymer Science B. 2004. V. 46. № 9–10. P. 268.
11. Момзяков А.А., Жаров А.А., Фадеева К.С., Дебердеев Т.Р., Берлин А.А., Дебердеев Р.Я. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 2. С. 9.
12. Берлин Ал.Ал. // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 9. С. 1.
13. Berlin Al.Al., Gendelman O.V., Sinelnikov N.N., Mazo M.A., Manevich L.I. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. № 24. P. 4583.
14. Berlin Al.Al., Gendel'man O.V., Sinel'nikov N.N., Mazo M.A., Manevich L.I. // Russ. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. suppl. 1. (only in English) P. 46.
15. Берлин Ал.Ал., Гендельман О.В., Мазо М.А., Маневич Л.И., Балабаев Н.К. // Докл. АН СССР. 2002. Т. 382. № 6. С. 798.

16. Берлин Ал.Ал., Мазо М.А. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 8. С. 2.
17. Berlin Al.Al., Mazo M.A. // Polymer Science D. 2013. V. 6. № 3. P. 228.
18. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Хим. физика. 1991. Т. 10. № 9. С. 1284.
19. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 6.
20. Берлин Ал.Ал., Мазо М.А., Балабаев Н.К. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 10. С. 10.
21. Berlin Al.Al., Mazo M.A., Strel'nikov I.A., Balabaev N.K. // Polymer Science D. 2015. V. 8. № 2. P. 85.
22. Berlin Al.Al., Rothenburg L., Bathurst R.J. // 3-rd Japan-USSR Joint Symposium on Advanced Composite Materials. Moscow. 1991. P. 319.
23. Rothenburg L., Berlin Al.Al., Bathurst R.J. // Nature. 1991. V. 354. № 6353. P. 470.
24. Берлин Ал.Ал., Ротенбург Л., Басэрст Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 619.
25. Fris E.A., Lakes R.S., Park J.B. // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 4406.
26. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А. Кинетический метод в синтезе полимеров. М.: Химия, 1973.
27. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С. Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия, 1978.
28. Берлин А.А., Прочухан К.Ю., Прочухан Д.Ю., Прочухан Ю.А. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 3. С. 12.
29. Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 2671.
30. Берлин Ал.Ал., Богданова К.А., Кравчук И.П., Ракова Г.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184. № 5. С. 1128.
31. Берлин Ал.Ал., Кравчук И.П., Ракова Г.В., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 3. С. 554.
32. Берлин Ал.Ал., Вольфсон С.А., Олейник Э.Ф., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 2. С. 443.
33. Богданова К.А., Ракова Г.В., Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 1976.
34. Берлин Ал.Ал., Богданова К.А., Ракова Г.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 643.
35. Берлин Ал.Ал., Богданова К.А., Маркевич М.А., Ракова Г.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 4. С. 874.
36. Богданова К.А., Берлин Ал.Ал., Компаниец В.З., Ракова Г.В., Мирошниченко Е.А., Лебедев Ю.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 3. С. 658.
37. Берлин Ал.Ал., Карюхина Г.А., Трофимова Г.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 195. № 5. С. 1147.
38. Берлин Ал.Ал., Воробьева Г.А., Трофимова Г.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 2. С. 373.
39. Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 5. С. 1111.
40. Берлин Ал.Ал., Дебердеев Р.Я., Перухин Ю.В., Гарипов Р.М. // Клеи. Герметики. Технологии. 2009. № 2. С. 2.
41. Воробьева Г.А., Трофимова Г.М., Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1493.
42. Баженев С.Л., Берлин Ал.Ал., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2009.
43. Коттрел А. Теория дислокаций. М.: Мир, 1969.
44. Berlin A.A. // Polymer Science D. 2020. V. 13. № 1. P. 57.
45. Berlin A. // Phys. Chem. Ind J. 2019. V. 14. № 1. P. 125.
46. Аким Э.Л., Роговина С.З., Берлин А.А. // Докл. РАН Сер. Химия, наука о материалах. 2020. Т. 491. С. 73.
47. Akim E.L., Rogovina S.Z., Berlin Al.Al. // Dokl. Phys. Chem. 2020. V. 491. № 1. P. 33.
48. Аким Э.Л., Пекарець А.А., Роговина С.З., Берлин Ал.Ал. // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2020. № 9. С. 3.

УДК 541(15+515+64):542.958

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОГО ИНГИБИРОВАНИЯ НИТРОКСИЛАМИ

© 2021 г. М. Ю. Заремский^{а,*}, В. В. Одинцова^а

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия

*e-mail: zaremski@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 06.12.2020 г.

Принята к публикации 28.01.2021 г.

В обзоре обобщены наши и литературные данные по кинетике и механизму контролируемой радикальной полимеризации метакрилатов с участием нитроксильных радикалов. Проанализированы причины, влияющие на возможность или невозможность реализации радикальной полимеризации метилметакрилата в режиме обратимого ингибирования. Основными факторами, обуславливающими специфику полимеризации метакрилатов в присутствии нитроксильных радикалов, являются взаимодействие нитроксидов с радикалами роста по механизму диспропорционирования, “гипер”-эффект Фишера, высокая скорость реинициирования и аномально низкая скорость обратимого обрыва.

DOI: 10.31857/S2308114721010064

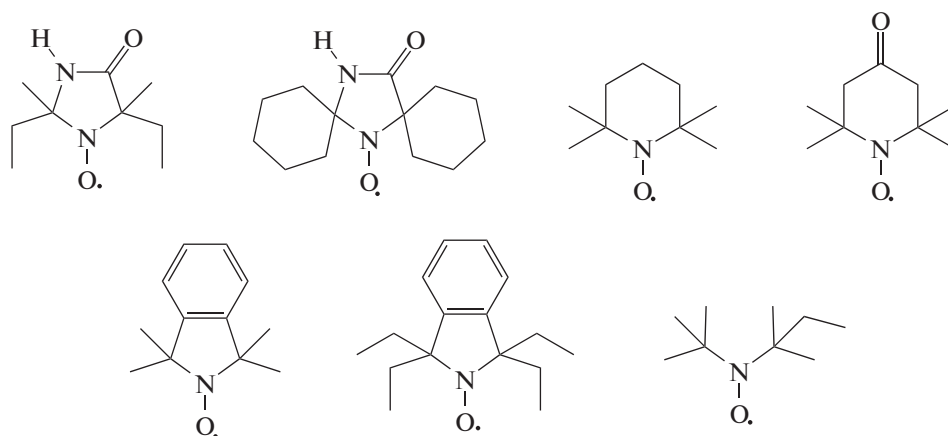
ВВЕДЕНИЕ

Известно, что не все виниловые мономеры способны участвовать в радикальной полимеризации в условиях обратимого ингибирования нитроксильными радикалами. К их числу относится MMA и его производные. Периодически появляются сведения о “первом” осуществлении контролируемой полимеризации MMA под действием нитроксидов, однако на практике область контроля обычно ограничивается 30–50% конверсии мономера [1–7]. Исследователи выдвигали различные гипотезы для объяснения данного явления. Вначале это связывали с отсутствием спонтанной полимеризации у MMA [8, 9]. В дальнейшем общепринятым является мнение, что причиной является реакция диспропорционирования радикалов роста MMA и его аналогов и нитроксидов [3, 10, 11]. Однако оказалось, что существует ряд нитроксидов, для которых реакция обрыва с радикалами MMA не происходит по механизму диспропорционирования. Тем не менее, проблема контролируемой полимеризации метакриловых мономеров в условиях обратимого ингибирования нитроксидами до сих пор не решена.

В настоящей работе мы попытались обобщить наши новые и литературные данные о кинетике и механизме полимеризации MMA под действием нитроксидов. Это позволило сформулировать отличительные особенности процесса и предложить другие возможные причины неспособности MMA к контролируемой полимеризации с участием нитроксидов. Ниже мы рассмотрим основные особенности кинетики и механизма полимеризации метакрилатов с участием нитроксидов.

РЕАКЦИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ РАДИКАЛОВ РОСТА С НИТРОКСИЛАМИ

Первые результаты полимеризации MMA с участием нитроксильных радикалов были получены в конце 1980-х годов в нашей стране и затем в конце 1990-х в Австралии [12, 13]. Оказалось, что полимеризация MMA в массе при 90°C с участием ТЕМПО и других нитроксидов различной природы



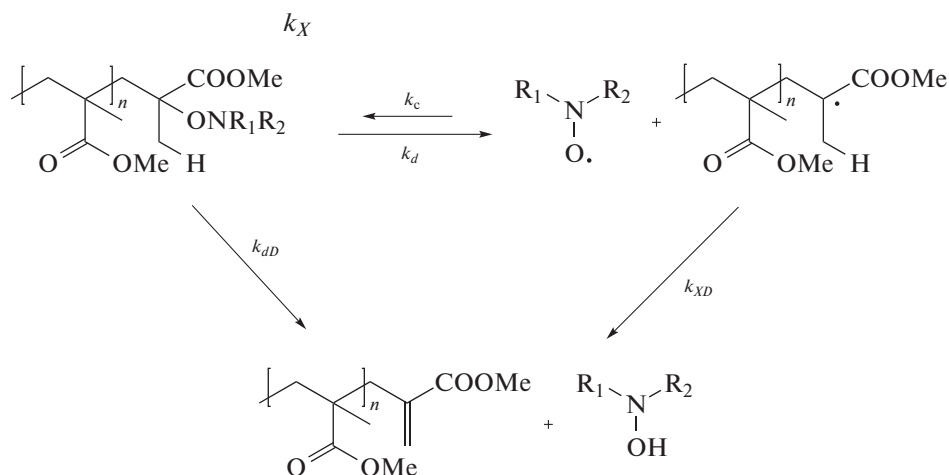
заканчивается в течение 1 ч и конверсия мономера не превышает 10–40%. Тем не менее среднечисловая молекулярная масса M_n ПММА близка к теоретическим значениям, свойственным для “живых” процессов. Таким образом, контролируемая полимеризация “затухала” во времени. При этом очищенные полимеры содержали двойную связь на конце цепи, что объясняли реакцией диспропорционирования нитроксидов с радикалами роста, приводящей также к образованию гидросиламина.

Для определения количества концевых двойных связей и гидросиламина применяли ЯМР-спектроскопию и масс-спектрометрию. Оказалось, что в полибутилметакрилате, полученном под действием ТЕМПО, содержание концевых

двойных связей близко к 100% [14]. Такое не может быть результатом обычной реакции диспропорционирования между двумя радикалами роста (где эта доля не может превышать 50% молекул), а только следствием переноса атома β -водорода от радикала роста к ТЕМПО.

Считается, что именно реакция диспропорционирования является основной причиной необратимого ингибирования полимеризации ММА. В связи с этим основные попытки осуществления контролируемого синтеза ПММА направлены на поиск новых нитроксидов, не склонных к диспропорционированию с метакрилатными радикалами роста.

Вместе с тем к одним и тем же продуктам могут привести две реакции [11]:



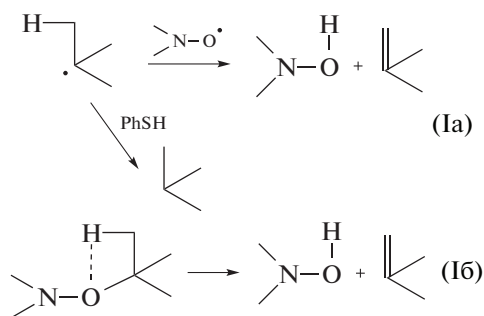
Кроме диспропорционирования возможна и внутримолекулярная перегруппировка на стадии распада концевой группы. Первая конкурирует с реакцией рекомбинации радикала роста и нитроксидом и характеризуется константой скорости второго порядка k_{XD} , а вторая – с реакцией реинициирования и описывается константой скорости первого порядка k_{dD} .

На практике эти два механизма почти неразличимы [15], и в обоих случаях для их описания используют понятие “доли” диспропорционирования $f_D = k_{XD}/(k_{XD} + k_X)$ или $f_D = k_{dD}/(k_d + k_{dD})$ соответственно. Считается, что внутримолекулярная реакция переноса атома Н в алкоксиаминах определяется энергией активации гомолитической диссоциации, но не природой нитроксидов.

и не геометрией переходного состояния [16]. Такая реакция весьма вероятна для алкоксиаминов с прочной связью C–ON ($E_a > 125$ кДж/моль) и маловероятна для соединений со слабой связью ($E_a < 115$ кДж/моль).

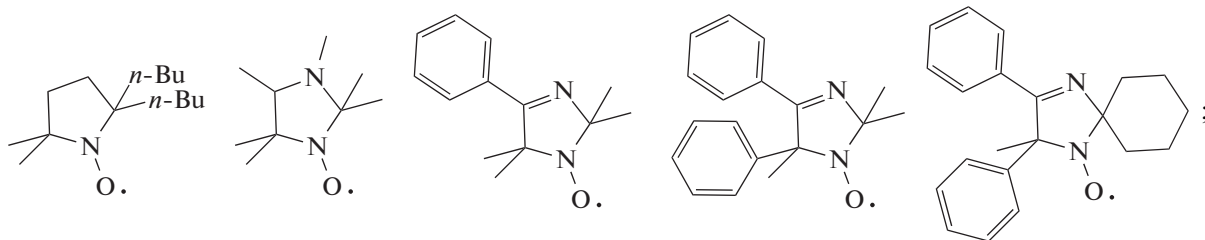
Чтобы определить механизм диспропорционирования в Томографическом центре Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск) предложили оригинальный подход. Алкоксиаминовые инициаторы – модельные для

концевой группы ПММА-нитроксил разлагали термически в присутствии и в отсутствие активного агента передачи цепи тиофенола [17]. Если реакция диспропорционирования – это внутримолекулярный процесс, то на ее скорость наличие тиофенола влиять не будет (16). Но если это реакция между радикалами роста и нитроксила (1a), то скорость образования концевых двойных связей в ПММА в присутствии тиофенола резко снизится, так как последний станет конкурентом нитроксила.

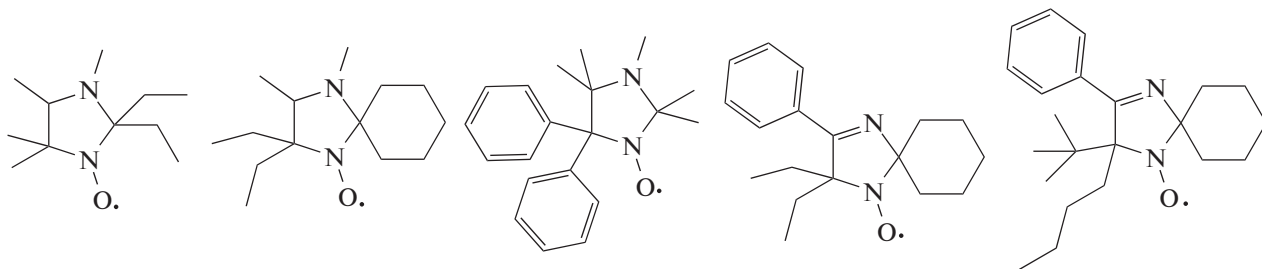


Оказалось, что алкоксиамин 4-нитрофенил-2-(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-илокси)-2-метилпропионат диспропорционирует исключительно по бимолекулярному механизму с $f_D = 3.5\%$. Такой же механизм реакции предполагается и для реакции макрорадикала ПММА с ТЕМПО на основании данных для алкилизобутиратных низкомолекулярных радикалов [18].

Для алкоксиаминов на основе пятичленных циклических нитроксидов механизм диспропорционирования зависит от природы заместителей в 2 и 5-положениях нитроксила [18]. Ниже приведены структуры нитроксидов на основе имидазолина, имидазолидина и пирролидина, для которых характерны меж- и внутримолекулярное диспропорционирование



только межмолекулярное диспропорционирование



Внутримолекулярный механизм требует циклического переходного состояния с хорошим перекрытием азотной орбитали n_σ и разрыхляющей орбитали σ^* связи C–H. Это возможно в случае менее стерически затрудненных соединений – например, нитроксила с четырьмя метильными

группами в положении 2 и 5. Температурная зависимость этой реакции подчиняется уравнению Аррениуса для k_{dd} с предэкспоненциальным множителем $A = 5.2 \times 10^{15} \text{ c}^{-1}$, и высокой энергией активации ($E_a \sim 140$ кДж/моль). Напротив, для имидазолиновых нитроксидов с объемными 2 и

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученных при полимеризации ММА, инициированной ДАК под действием 4-гидрокси-ТЕМПО и ди-*трет*-бутилнитроксила (ДТБН) в массе ([4-гидрокси-ТЕМПО] = [ДТБН] = [ДАК] = 0.01 моль/л)

Нитроксил	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
4-гидрокси-ТЕМПО	120	3	8	10.1	1.6
		10	12	12.5	2.7
		160	17	11.8	2.7
4-гидрокси-ТЕМПО	90	35	5	8.3	2.1
		55	19	16.1	2.4
		120	49	20.7	3.7
ДТБН	90	40	2	1.0	2.3
		60	31	7.8	2.3
		80	60	21.3	2.4

Примечание. Указанная в таблицах конверсия определена гравиметрическим методом. Как правило, она немного выше, чем конверсия, определенная калориметрическим методом, что связано с приборными потерями при прогревании образца.

5-заместителями типична реакция межмолекулярного диспропорционирования.

Обычно доля диспропорционирования в полимеризации виниловых мономеров с нитроксилами мала, и этим побочным процессом пренебрегают. Так, например, при полимеризации стирола с участием ТЕМПО она составляет всего 0.4–0.6% [19, 20], а с участием нитроксила SG1 – вообще стремится к нулю. Однако она резко повышается при полимеризации метакрилатов.

Теоретический расчет [15] предсказывает полное ингибирование полимеризации, даже если доля диспропорционирования составляет всего несколько процентов. Предельно достижимая конверсия q_{max} связана с вероятностью диспропорционирования уравнением

$$q_{max} \approx 1 - \exp \left\{ -\frac{3}{2} k_p \left(\frac{[\text{RX}]_0}{3f_D k_d (k_X + k_{XD}) k_t} \right)^{1/3} \right\}, \quad (1)$$

где $[\text{RX}]_0$ – начальная концентрация алкоксиаминового инициатора; k_p , k_d , k_X , k_t , k_{XD} – константы скоростей реакций роста, реиницирования, обрыва на нитроксилах, квадратичного обрыва и диспропорционирования радикала роста и нитроксила соответственно.

Так, в типичных условиях полимеризации с участием нитроксилов с набором значений элементарных констант $k_d = 4.5 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, $k_t = 10^8 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_X = 2.2 \times 10^7 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_p = 5 \times 10^3 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$ при $[\text{RX}]_0 = 0.1$ моль/л максимальная степень превращения мономера составляет 93, 81 и 59%, при $f_D = 1, 2$ и 5% соответственно. Обойти этот запрет не удастся, даже если повысить константу роста или концентрацию инициатора. При увеличении значения константы роста в 4 раза ($k_p = 2 \times 10^4 (\text{моль/л})^{-1} \text{ c}^{-1}$) полимеризация до глубоких

конверсий становится возможной, только если вероятность диспропорционирования меньше 7%. Если при этом одновременно увеличить на порядок концентрацию инициатора, то и тогда вероятность диспропорционирования должна быть менее 22%.

Следовательно, для реализации “живого” роста цепей ПММА во всей области конверсий мономера, необходимы такие нитроксила и/или такие условия реакции, которые бы обеспечивали вероятность диспропорционирования менее 1%.

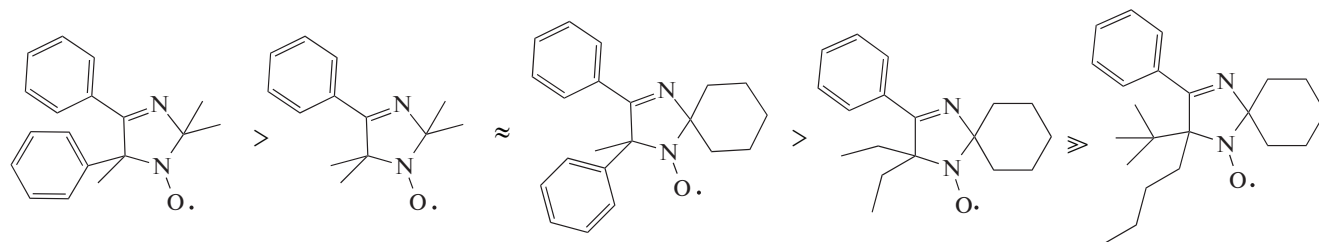
Из уравнения (1) не сложно получить [15] упрощенную формулу для решения обратной задачи – оценки доли диспропорционирования по времени прекращения полимеризации $t_p \approx 2/f_D k_d$. Именно так была оценена величина $f_D = 20\%$ для полимеризации ММА в присутствии ТЕМПО при 120°C [15]. По другим косвенным данным она равна 10% [21]. Используя такой подход, мы оценили величину f_D как 11 и 9% при 90 и 80°C соответственно. Прямое измерение вероятности диспропорционирования по данным ЯМР дает оценку $f_D < 2\%$ при 60°C [13]. Отсюда следует, что вероятность диспропорционирования существенно понижается с уменьшением температуры.

Это обстоятельство позволило нам повысить выход ПММА до 60% при 80°C. Более того, в таких условиях удается наблюдать рост ММ полимера при увеличении конверсии мономера (табл. 1). Те же особенности характерны и для полимеризации ММА с участием ди-*трет*-бутилнитроксила. Однако и в указанных условиях полимеризация затухает и не доходит до полного превращения мономера в полимер (рис. 1).

Очевидно, природа заместителей в 2- и 6-положении пиперидинового нитроксила должна влиять на вероятность диспропорционирования. Однако соответствующих экспериментальных

данных крайне мало. По нашим данным аналог ТЕМПО с 2,6-циклогексильными заместителями диспропорционирует еще быстрее, чем ТЕМПО: полное превращение нитроксила в гидроксил-амин (а соответственно и прекращение полимеризации) происходит при 80°C всего за 15 мин. Конверсия MMA при этом не превышает 4%.

Описаны результаты исследований влияния природы заместителей в имидазолиновых нитроксилах на диспропорционирование с низкомолекулярными радикалами, модельными для радикала роста MMA – *трет*-бутилизобутиратным и нитрофенилизобутиратным [2, 3, 17, 18, 22–24]. Вероятность диспропорционирования понижается от 23 до 0.3% в ряду

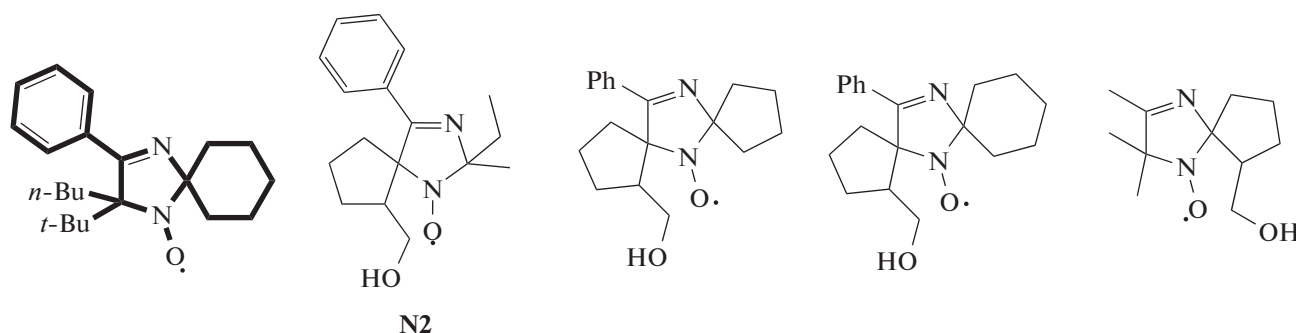


Как видно, выполняется такое правило: вероятность диспропорционирования уменьшается с увеличением размера заместителей в положениях 2 и 5.

Природа алкильного заместителя в алкилметакрилате, по мнению авторов [18], не оказывает заметного влияния на скорость диспропорционирования. Тем не менее, как показали сами авторы, при переходе от *трет*-бутилизобутиратного

радикала к *n*-нитрофенилизобутиратному вероятность диспропорционирования с ТЕМПО увеличивается в 1.5 раза (с 2.2 до 3.5%).

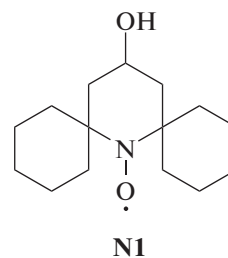
В последние годы синтезированы новые нитроксила, которые практически не диспропорционируют с низкомолекулярными радикалами ($f_D \leq 1\%$), имитирующими радикалы роста MMA, к которым относятся следующие [3, 23]:



Именно они и рассматриваются сейчас как потенциальные агенты контролируемого синтеза ПММА [24].

Однако следует иметь в виду, что даже в том случае, когда продукты распада алкоксиаминового инициатора сами не могут диспропорционировать в инертной среде, такая возможность появляется, как только в системе образуются радикалы роста MMA. Например, нитроксил N2 действительно не диспропорционирует с этилизобутиратным радикалом в бензоле и хлорбензоле. Однако при замене инертной среды реакции на мономер MMA уже через 5 мин после начала полимеризации система содержит 3% гидроксиламина, а через 20 мин его концентрация повышается до ~15% и далее не меняется [25].

Аналогичный результат наблюдали при исследовании поведения нитроксила



В инертной среде вероятность диспропорционирования была невелика. Однако в среде мономера уже через 15 мин весь нитроксил превращался в гидроксил-амин [25].

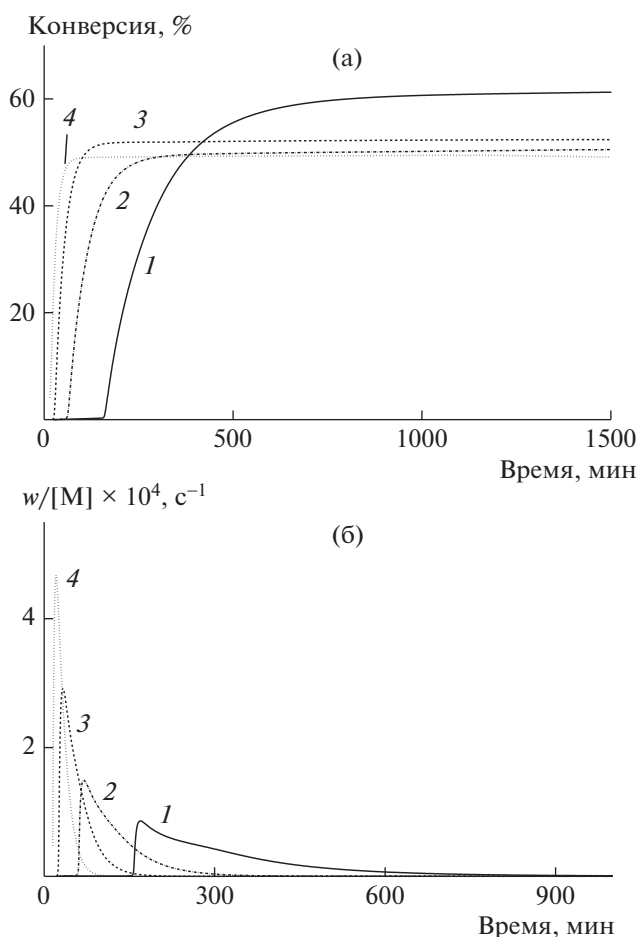


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации ММА. $[MMA] = 9.4$, $[4\text{-гидрокси-ТЕМПО}] = 0.01$, $[ДАК] = 0.01$ моль/л. $T = 80$ (1), 84 (2), 90 (3) и 96°C (4). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Это означает, что высокомолекулярные радикалы диспропорционируют намного лучше, чем их низкомолекулярные аналоги.

Та же закономерность характерна и для незамещенного ТЕМПО. Выше указывалось, что его доля диспропорционирования при полимеризации ММА составляет 20%. Однако если заменить ПММА-радикалы на их низкомолекулярные аналоги, она понижается до 3–4% [17, 26].

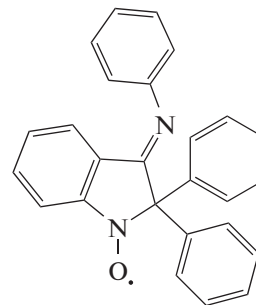
По поводу диспропорционирования радикалов ПММА с нитроксидом SG1 данные весьма противоречивы. Ранее считалось, что такая реакция вообще не протекает, поскольку ПММА не содержит концевых двойных связей [1, 27]. Кинетическое моделирование этого процесса в предположении бимолекулярного диспропорционирования дало величину $k_{XD} = 1.7 \times 10^3$ (моль/л) $^{-1}$ с $^{-1}$, что отвечает значению $f_D = 8.5\%$ [28]. Прямой эксперимент на модельной реакции между метилизобутиратным радикалом и SG1 дал то же самое

значение [16]. Однако в работе [29] доля продуктов диспропорционирования в ПММА, полученных с SG1, составляла от 64 до 100%. Наконец, в работе [30] предполагается иной внутримолекулярный механизм диспропорционирования, продуктами которого являются ПММА с концевой двойной связью и N-оксид SG1. Было высказано предположение, что эти разногласия вызваны наличием остаточного кислорода в полимеризате [2]. Действительно, в менее дегазированных растворах, т.е. в условиях обычной дегазации с помощью вакуумирования масляным насосом или барботирования инертного газа, содержание алкена в продуктах реакции составляет 25% против 90% для дегазированных в глубоком вакууме.

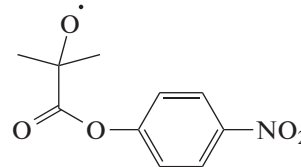
Отметим, что и для нитроксидов SG1 наблюдается резкое увеличение доли диспропорционирования при переходе от реакции с низкомолекулярным радикалом к реакции с полиметилметакрилатным радикалом [2].

Таким образом, во всех описанных системах реакция диспропорционирования в мономере идет намного быстрее, чем в инертном растворителе. Иными словами, вероятность диспропорционирования для высокомолекулярного радикала роста существенно выше, чем для низкомолекулярного.

В последние годы большие надежды в нитроксильной полимеризации ММА возлагают на нитроксид DPAIO.

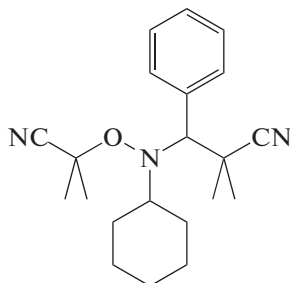


В его присутствии удается осуществить контролируемую полимеризацию ММА до конверсии 60% [4]. Это связывают с тем, что для данного нитроксидов не характерна реакция диспропорционирования с радикалами ММА. Действительно экспериментально было показано, что такая реакция между DPAIO и радикалом



отсутствует [17]. Для радикала ПММА, насколько нам известно, такой информации пока нет. Отметим, что радикальная полимеризация ММА затухает и в присутствии этого нитроксидов [4].

Интересные данные были получены совсем недавно для полимеризации ММА с алкоксиаминовым инициатором, который авторы назвали Dispolreg 007 [31, 32]



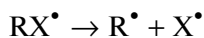
В отличие от SG1 и DPAIO, нитроксил этого соединения содержит два атома H в α -положении по отношению к группе N—O, что, по мнению авторов, препятствует протеканию диспропорционирования. Действительно, величина f_D при полимеризации ММА, инициированной Dispolreg 007 при 90°C, составляет всего 0.2%, а доля продуктов диспропорционирования в конечном полимере не превышает 1%. Выход полимера достигает 90%. При этом M_n практически не увеличивается в ходе полимеризации, но близка к теоретической при конверсии 100%.

Таким образом, диспропорционирование — важная, но не единственная причина, препятствующая реализации механизма обратимого ингибирования в полимеризации ММА.

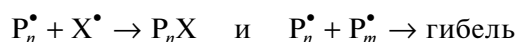
ГИПЕР-ЭФФЕКТ НАКОПЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ИНГОЛЬДА—ФИШЕРА

Хорошо известно, что полимеризация виниловых мономеров протекает на фоне высокой концентрации свободного нитроксила (на несколько порядков выше концентрации радикалов роста). Это является следствием реализации эффекта накопления стабильных радикалов — эффекта Ингольда—Фишера [33–35].

Природу этого эффекта легко понять из простейшей схемы полимеризации, инициированной алкоксиаминовым инициатором RX. При распаде RX образуются нитроксил X \cdot и алкильный радикал R \cdot ; запускающий рост цепи



Для первичного радикала роста $P_n \cdot$ равновероятна как реакция рекомбинации с нитроксильным, так и с другим растущим радикалом



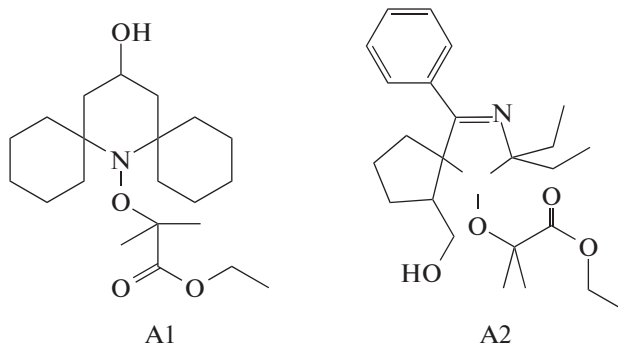
В последнем случае каждый акт квадратичного обрыва макрорадикалов приводит к образованию

“мертвой” цепи и двух свободных нитроксильных радикалов X \cdot . Именно поэтому в начале полимеризации происходит интенсивное накопление нитроксильных радикалов в системе.

Обычно это происходит в начальный короткий период времени (от 10 мин до 2–3 ч), а затем концентрация нитроксидов практически не меняется. По относительной величине доля высвободившегося нитроксила составляет от 0.1 до 1% от исходного инициатора. С одной стороны, такой концентрации не хватает для прекращения процесса; с другой, ее вполне достаточно для практически полного подавления дальнейшей необратимой гибели макрорадикалов. В данном случае реализуется режим обратимого ингибирования, характеризующийся установлением равновесия между реакцией реиницирования и обратимого обрыва растущих цепей на нитроксилах. Хотя полностью подавить квадратичный обрыв и другие побочные реакции не удастся, но доля “живых” макромолекул остается преобладающей вплоть до предельных конверсий. Такая картина наблюдается при полимеризации стирола с участием ТЕМПО, SG1, имидазолиновых, индолиновых и других нитроксидов. При полимеризации алкилакрилатов и других акриловых производных концентрация свободного нитроксила, накопленная по эффекту Фишера, более низкая и недостаточная для того, чтобы подавить квадратичный обрыв макрорадикалов. В связи с этим в указанные системы изначально добавляют дополнительное количество свободных нитроксидов.

Отличительной особенностью полимеризации ММА служит гипер-эффект Фишера. Как показали наши исследования, в короткий начальный промежуток времени концентрация свободного нитроксила достигает 5–20% от концентрации исходного инициатора.

Рассмотрим эту особенность для полимеризации ММА, инициированной алкоксиаминами, на примере инициаторов A1 и A2 на основе нитроксидов N1 и N2



На кинетических кривых изменения концентрации нитроксила, как и при полимеризации стирола [33], можно выделить два участка (рис. 2).

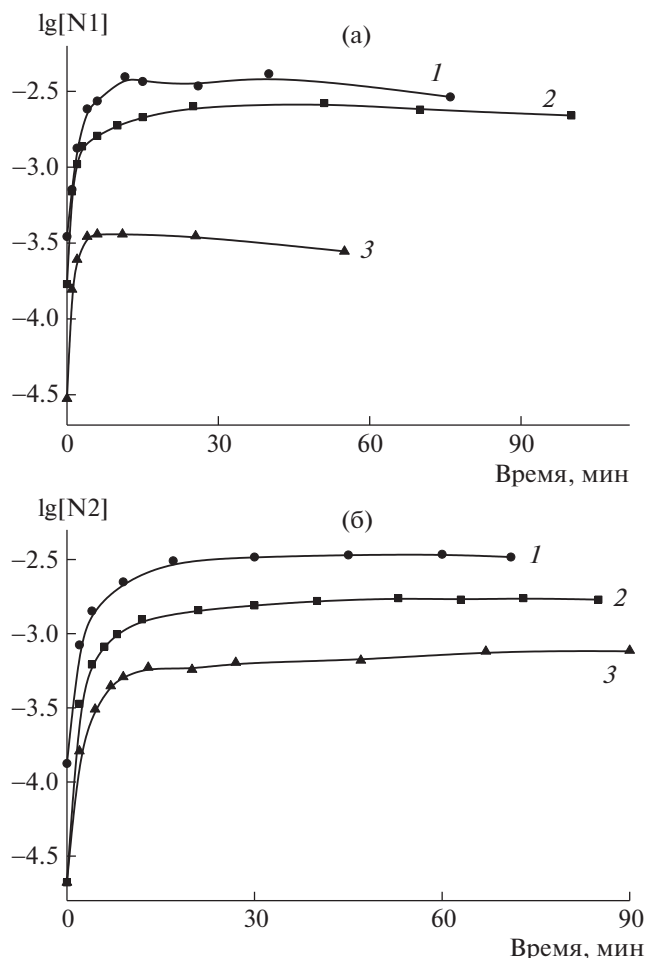


Рис. 2. Зависимости концентрации N1 (а) и N2 (б) от времени при полимеризации ММА. $[A1] = [A2] = 0.03$ (1), 0.01 (2) и 0.003 моль/л (3). $T = 80^\circ\text{C}$. Здесь и ниже приведены данные, полученные при полимеризации в массе в вакууме.

На первом наблюдается увеличение концентрации нитроксила, что связано квадратичным обрывом первичных радикалов. На втором участке концентрация ТЕМПО выходит на постоянное значение. Чем выше исходная концентрация инициатора, тем больше свободного нитроксила высвобождается.

Для инициатора пиперидиновой природы A1 доля нитроксила на втором участке составляет 10–20% от исходной концентрации A1 (рис. 2а). При этом накопление происходит в короткий начальный период 10–15 мин. Практически такая же закономерность характерна и для инициатора имидазолиновой природы A2 (рис. 2б).

Для полимеризации ММА, протекающей под действием бинарных систем радикальный инициатор/нитроксила эффект накопления стабильных радикалов несколько отличается от рассмотренного выше.

На кинетических кривых изменения концентрации нитроксила (рис. 3) появляется дополнительный короткий начальный участок резкого падения, что обусловлено быстрым распадом инициатора и захватом первичных радикалов нитроксилами. Затем наблюдаются те же участки роста и запределывания концентрации ингибитора, что и при полимеризации ММА, инициированной алкоксиаминами. Роль последних выполняют аддукты первичных радикалов роста с нитроксилами, сформировавшиеся *in situ*.

И в этих системах концентрация свободного нитроксила оказывается довольно высокой. Так, при полимеризации ММА под действием системы ДАК–ТЕМПО при 120°C она на 1.5 порядка выше, чем для стирола в тех же условиях (рис. 3а).

Понижение исходной концентрации ТЕМПО при сохранении мольного соотношения ДАК–ТЕМПО приводит к уменьшению его доли на стационарном участке. Как и при полимеризации стирола [37], разбавление мономера растворителем вызывает резкое возрастание стационарной концентрации ТЕМПО (табл. 2).

Из сопоставления кривых изменения концентрации нитроксила (рис. 2, 3б) с кинетическими данными [25, 36] следует, что полимеризация ММА как при инициировании алкоксиаминами, так и в бинарных системах радикальный инициатор–нитроксила возможна только в начальный период, когда концентрация свободного нитроксила мала. Это отвечает первому участку на кривых рис. 2 и “яме” на кривых рис. 3б. На стационарном участке полимеризация практически полностью прекращается. В этом и заключается принципиальная разница между полимеризацией стирола и ММА под действием нитроксилов. Если для стирола стационарные условия – основной этап полимеризации, в котором происходит рост “живых” цепей в режиме обратимого ингибирования, то для ММА – это “мертвая” область, в которой из-за высокой концентрации свободного нитроксила равновесие между растущими и спящими цепями сдвигается в сторону последних, и полимеризация затухает вплоть до полного прекращения. Заметим, что при исходной концентрации ДАК и ТЕМПО 0.1 моль/л, когда концентрация свободного ТЕМПО не опускается ниже 10^{-3} моль/л, происходит полное ингибирование полимеризации.

Таким образом, во всех изученных системах (с участием пиперидиновых и имидазолиновых нитроксилов, при полимеризации в массе и в растворе, при инициировании алкоксиаминами и под действием бинарных систем ДАК–нитроксила) для полимеризации ММА характерен гиперэффект накопления стабильных радикалов. Причина данного явления будет рассмотрена ниже.

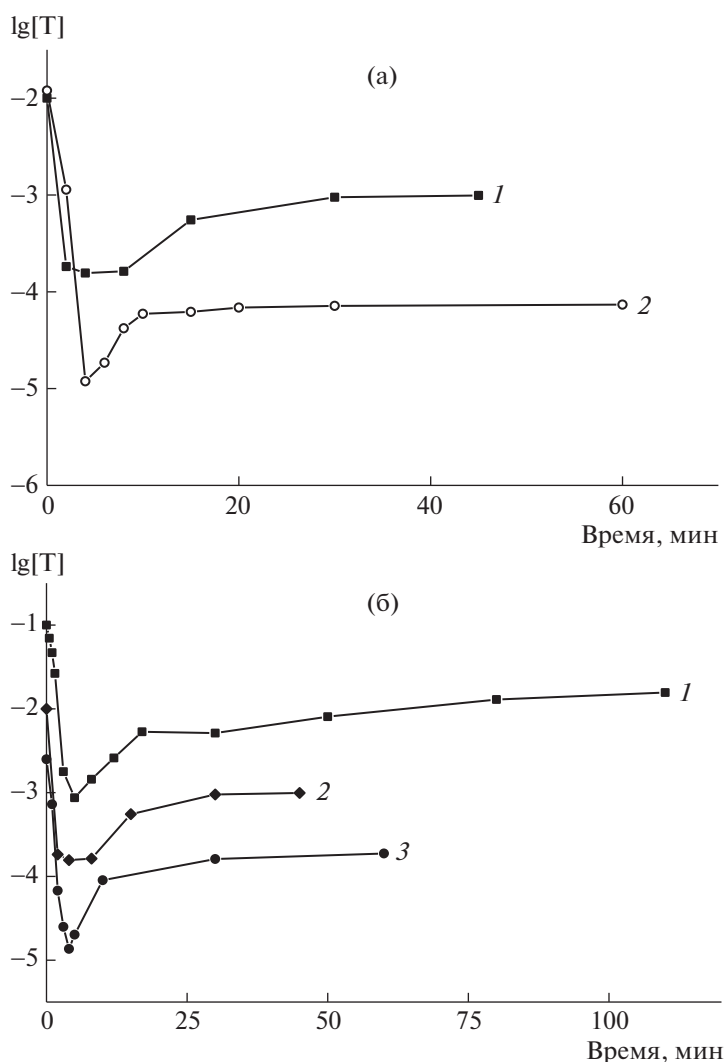


Рис. 3. Зависимости концентрации ТЕМПО от времени при полимеризации ММА (а, б) и стирола (а) при 120°C. а: 1 – ММА, 2 – стирол; [ДАК] = 0.01 моль/л, [ТЕМПО]₀ = 0.01 (1) и 0.012 моль/л (2); б: [ДАК] = [ТЕМПО]₀ = 0.1 (1), 0.01 (2) и 0.0025 моль/л (3).

Уменьшить степень его проявления при полимеризации ММА можно, понизив температуру реакции. Как видно на рис. 4, при уменьшении температуры до 80–90°C концентрация свободного ТЕМПО понижается до 10^{-4} – 10^{-5} моль/л. В таких условиях, как уже отмечалось выше, полимеризация ММА протекает до конверсии 50–60%. При этом не только уменьшается вероятность диспропорционирования, но и вырождается эффект накопления стабильных радикалов. Однако даже в данном случае полимеризация ММА с участием ТЕМПО затухает со временем.

Проведенные эксперименты показывают, что существует еще одна причина, кроме диспропорционирования, из-за которой становится невозможной полимеризация ММА по механизму обратимого ингибирования: равновесие между

“спящими” и растущими цепями сдвигается в сторону первых под действием высокой концентрации свободного нитроксила, накапливающегося в системе. Для нитроксилов, не склонных к диспропорционированию, таких как N2, именно она служит основной причиной затухания полимеризации.

Следует отметить, что впервые предположение о затухании полимеризации ММА вследствие накопления нитроксилов в ходе полимеризации, было высказано в 1998 г. на основании результатов кинетического моделирования [13]. Однако расчеты были сделаны с использованием далеких от реальности констант элементарных актов, неизвестных в то время.

Таблица 2. Доля высвободившегося ТЕМПО при полимеризации ММА ($T = 120^\circ\text{C}$)

[ДАК], моль/л	$[T^\bullet]_0$, моль/л	Доля высвободившегося ТЕМПО, %
0.10	0.10	15
0.010	0.010	12
0.012	0.010	10
0.0025	0.0025	8
2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	4 [36]
7×10^{-5}	8×10^{-5}	4 [36]
0.036*	0.030*	33*

* Полимеризация в 50%-ном растворе бензола.

ВЫСОКАЯ СКОРОСТЬ ИНИЦИИРОВАНИЯ И АНОМАЛЬНО НИЗКАЯ СКОРОСТЬ ОБРЫВА

Естественно, встает вопрос: в чем причина столь ярко выраженного эффекта накопления стабильных радикалов? На наш взгляд, это результат большой разницы между константами скоростей обратимого и необратимого обрыва и высокого значения скорости реинициирования. Скорость накопления нитроксидов будет зависеть от соотношения скоростей указанных реакций.

То, что степень проявления эффекта Фишера будет расти с увеличением разницы в значениях скоростей необратимого и обратимого обрыва, очевидно. Менее очевидно то, что она будет увеличиваться с повышением скорости реиниции-

рования. Физический смысл данного явления – возрастание вероятности квадратичного обрыва большого количества первичных радикалов в начале полимеризации. На эту причину, как на основную, препятствующую реализации “живого” механизма нитроксильной полимеризации ММА, указывали в работе [33].

Согласно простейшей модели Фишера, концентрация нитроксила X пропорциональна соотношению [34, 35]

$$[X] \sim (k_t k_d^2 / k_x^2)^{1/3} \quad (2)$$

Если для полимеризации стирола и алкилакрилатов с участием нитроксидов значения обеих констант обрыва примерно равны [33], то для ММА величина k_x на один–два порядка ниже, чем k_t [25]. Кроме того, величина k_d для нитроксильных аддуктов ПММА на один–два порядка выше, чем для аддуктов ПС [25]. Подробно такая особенность была рассмотрена в нашей работе на примере имидазолиновых нитроксидов [25], поэтому здесь мы ограничимся лишь сравнением указанных констант для других известных систем (табл. 3).

Используя табличные значения, получаем, что параметр $(k_t k_d^2 / k_x^2)^{1/3}$ возрастает при переходе от радикала полистирола к радикалу полиметилметакрилата в 30 и 500 раз для нитроксидов ТЕМПО и SG1 соответственно. Все это должно приводить к увеличению концентрации свободного нитроксила в десятки–сотни раз, что и наблюдается в эксперименте.

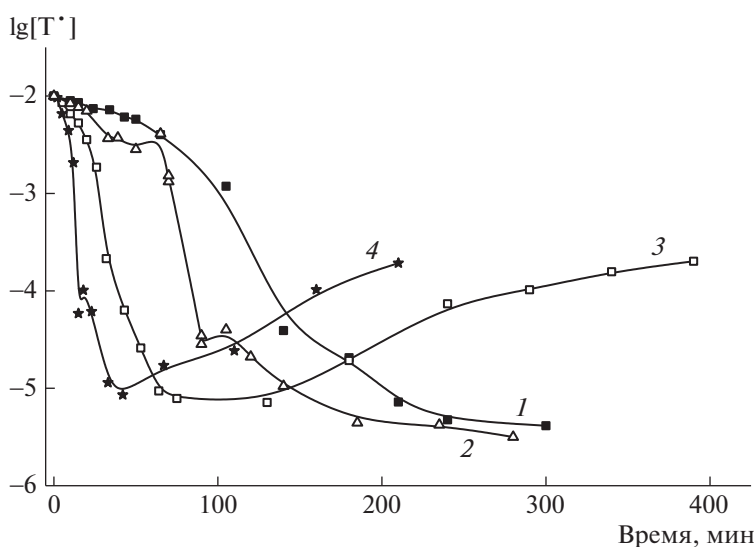
**Рис. 4.** Зависимость концентрации 4-гидрокси-ТЕМПО от времени при полимеризации ММА в массе при 80 (1), 84 (2), 90 (3) и 96°C (4) в присутствии 0.01 моль/л ДАК и 0.01 моль/л 4-гидрокси-ТЕМПО.

Таблица 3. Сравнение констант элементарных актов для реакций нитроксидов с радикалами роста стирола и ММА

Нитроксил	Радикал роста	$k_d \times 10^3 \text{ c}^{-1}/T, \text{ }^\circ\text{C}$	$k_x \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$	$k_t^* \times 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$
ТЕМПО	ММА	3/93 [36]	1.6 [36]	60
	Стирол	0.2/100 [37, 38]	15 [33]	30
SG1	ММА	2400/120 [39]	0.014 [1]	—
	Стирол	3.4/120 [40]	0.26 [27]	—
		11/120 [41]	0.5 [42]	—
		0.6 [40]	—	—

*Усредненные данные [43].

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНИЦИАТОРА

Согласно модели Фишера [34, 35], полимеризация виниловых мономеров на стадии накопления нитроксидов характеризуется порядком скорости реакции n по концентрации алкоксиаминового инициатора $1/3$.

Наши данные дают величины $n = 0.37$ и 0.53 для начальной скорости полимеризации ММА с участием инициаторов А2 и А1 соответственно (рис. 5). В первом случае кинетика полимеризации подчиняется указанному закону. Во втором порядок по инициатору свидетельствует о преимущественном квадратичном обрыве растущих радикалов по сравнению с обратимым. К сожалению, найти в литературе сведения о порядке по инициатору для других случаев полимеризации ММА с участием нитроксидов нам не удалось.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ММА С УЧАСТИЕМ НИТРОКСИДОВ

Из сказанного выше следует, что отсутствие реакции диспропорционирования между радикалами роста ММА и нитроксидами — необходимое, но не достаточное условие протекания процесса в режиме обратимого ингибирования. Кроме этого, свободный нитроксил не должен накапливаться в таких количествах, которые полностью подавляют полимеризацию за счет сдвига равновесия в сторону “спящих” цепей. В настоящее время существует два подхода, чтобы сдвинуть равновесие в сторону диссоциации — сополимеризация с более активным мономером и понижение фоновой концентрации нитроксида.

Первый подход основан на том, что даже небольшое добавление (иногда всего несколько процентов) активного мономера (например, стирола)

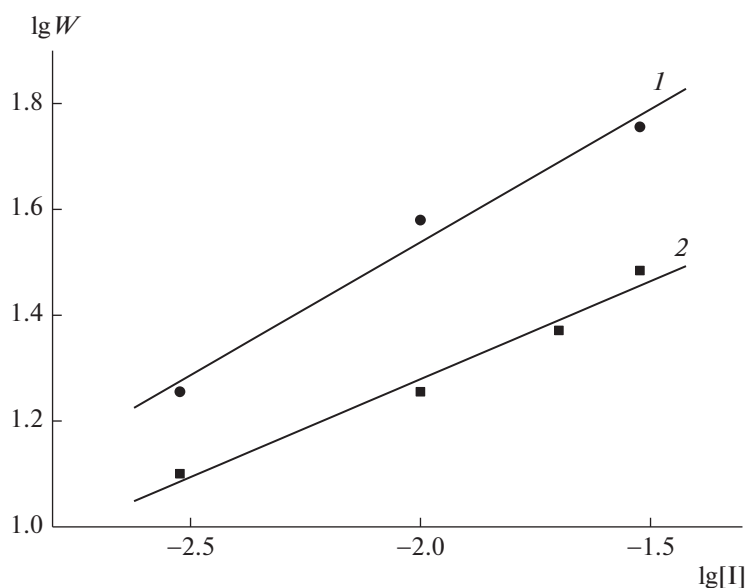


Рис. 5. Зависимость начальной скорости полимеризации ММА с участием А1 (1) и А2 (2) от концентрации инициатора в логарифмических координатах. $T = 100$ (1) и 80°C (2).

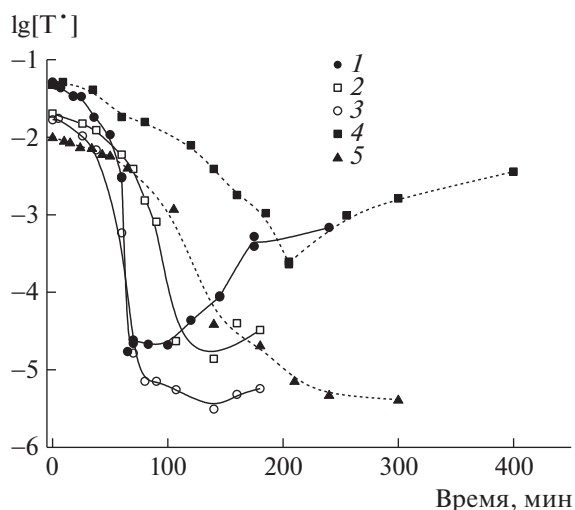
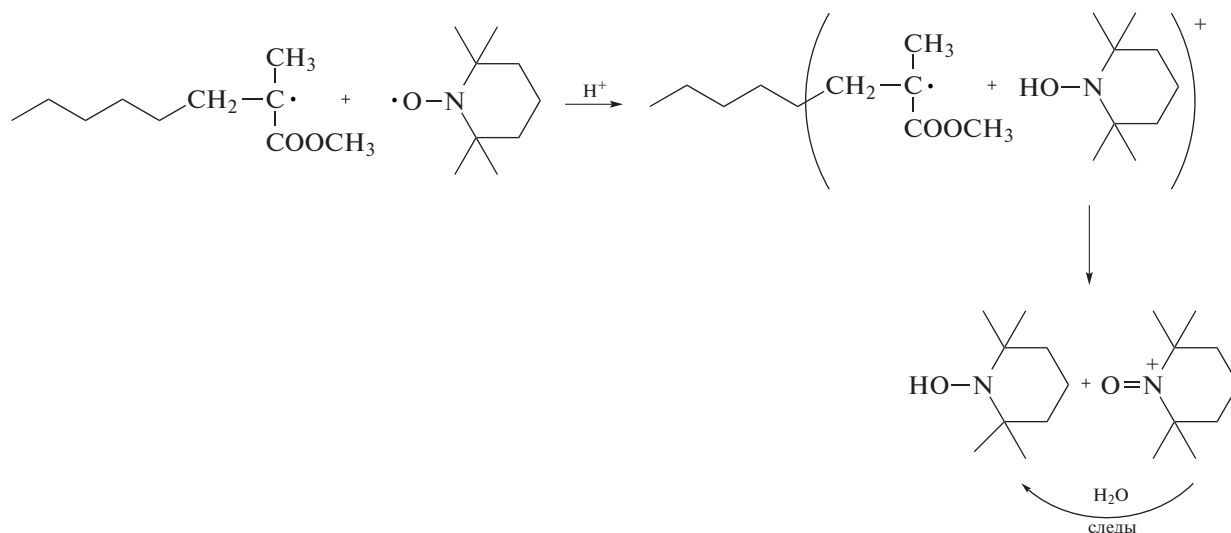


Рис. 6. Зависимость концентрации ТЕМПО при полимеризации ММА, инициированной ДАК в присутствии H_2SO_4 при $80^\circ C$. 1 – $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.1$, $[H_2SO_4] = 0.7$ моль/л; 2 – $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$, $[H_2SO_4] = 0.035$ моль/л; 3 – $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$, $[H_2SO_4] = 0.05$ моль/л; 4 – $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.05$ моль/л (без кислоты); 5 – $[T^\bullet] = [ДАК] = 0.01$ моль/л (без кислоты).

может направить процесс по механизму обратимого ингибирования за счет того, что преимущественно будут образовываться живые аддукты нитроксила с концевым радикалом активного мономера. Данный способ был впервые описан в работе [44], обоснован в работе [45] и подробно обсуждается в обзоре [11]. Здесь мы остановимся на втором подходе – уменьшение фоновой концентрации нитроксила. Выше упоминалось, что это можно сделать путем понижения температуры полимеризации. Того же результата можно достичь и с использованием специальных добавок. К ним относятся сильные кислоты, полярные соединения и радикальные инициаторы.

Слабые кислоты никакого заметного влияния на полимеризацию с участием нитроксилов не оказывают. Об этом убедительно свидетельствует тот факт, что механизм полимеризации акриловой кислоты не отличается от механизма полимеризации алкилакрилатов [46, 47]. Напротив, сильные органические и минеральные кислоты существенно увеличивают скорость такой полимеризации. Данный подход был впервые применен в 1996 г. на примере использования камфоросульфоновой кислоты в полимеризации ММА под действием ТЕМПО [48]. При добавлении эквивалента кислоты по отношению к нитроксилу выход ПММА повысился с 16 до 40%, значение M_n при этом выросло от 2×10^4 до 4×10^4 , но одновременно уширилось ММР (величина \mathcal{D} изменилась от 1.5 до 2.5). “Ускоряющий” эффект объясняли протонированием нитроксильной группы в полимерном аддукте, что по мнению авторов, облегчало диссоциацию связи C–ON.

Необычные результаты были получены в работах [49, 50] при полимеризации ММА под действием ТЕМПО в присутствии серной кислоты. При добавлении семикратного избытка кислоты по отношению к алкоксиаминовому инициатору на основе ТЕМПО и 4-оксо-ТЕМПО полимеризация ММА протекала по механизму обратимого ингибирования как при $70^\circ C$, так и при $130^\circ C$. Конверсия ММА в обоих случаях достигала 90%, дисперсность ПММА на предельных конверсиях составляла 1.04–1.15. Наконец не только кинетическая зависимость $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$, но и зависимость конверсии от времени полимеризации были линейными вплоть до предельных конверсий. По мнению авторов, роль серной кислоты состоит в том, что она “выводит” свободный ТЕМПО из полимеризата, превращая его в гидроксилламин, тем самым удается избежать диспропорционирования между радикалом роста и нитроксилом:



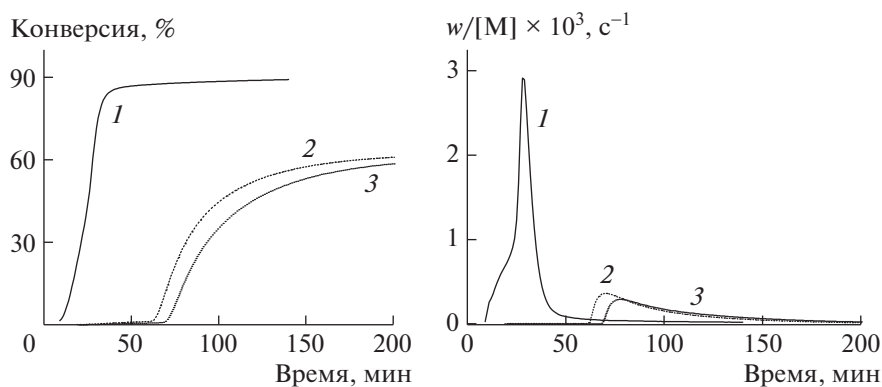


Рис. 7. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кинетические кривые полимеризации ММА в системе ТЕМПО–ДАК– H_2SO_4 при 80°C . $[\text{ТЕМПО}] = [\text{ДАК}] = 0.1$ (1, 2) и 0.05 моль/л (3), $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.7$ (1), 0.07 (2) и 0.035 моль/л (3).

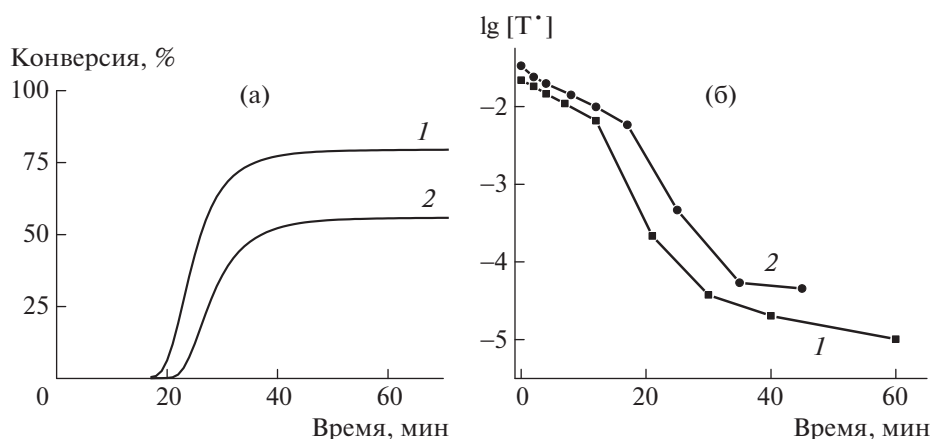


Рис. 8. Кинетические кривые (а) и изменение концентрации ТЕМПО (б) при сополимеризации ММА–ПЭГМА (10 мас. %) под действием системы ДАК–ТЕМПО– H_2SO_4 при 90°C . $[\text{ТЕМПО}] = [\text{ДАК}] = 0.1$ моль/л, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.07$ (1) и 0.035 моль/л (2).

Такой механизм гидролиза ТЕМПО был установлен экспериментально при кипячении ТЕМПО в серной кислоте [51].

По нашим данным, серная кислота выполняет двойную функцию: во-первых, она мгновенно “связывает” близкую к эквивалентной часть нитроксила, во-вторых, она продолжает реагировать со свободным ТЕМПО в ходе полимеризации, что способствует существенному уменьшению его концентрации. Добавление серной кислоты в количестве 70 и 100% от исходной концентрации ТЕМПО приводит к понижению его фоновой концентрации при полимеризации ММА на 2 и 2.5 порядка соответственно (рис. 6). Естественно, это вызывает резкое возрастание скорости полимеризации (рис. 7). Однако и в таких случаях полимеризация протекает в затухающем режиме, и предельная конверсия не превышает 60%.

При многократном (семикратном и выше) избытке серной кислоты образуется протонирован-

ная форма ТЕМПО в виде красного масла, не совместимого с ММА и не принимающего участия в полимеризации. В данном случае мономер полимеризуется по обычному механизму с типичным ярко-выраженным гель-эффектом (рис. 7, кривая 1).

Следует отметить, что подход с введением небольших добавок серной кислоты позволил нам осуществить контролируемую сополимеризацию ММА с полиэтиленгликольметакрилатом. Как видно на рис. 8а, скорость сополимеризации и выход сополимера увеличивается с ростом содержания кислоты. Причиной этого, как и в гомополимеризации ММА, служит понижение концентрации свободного ингибитора, на фоне которого идет полимеризация (рис. 8б). Несмотря на то, что сополимеризация протекает в затухающем режиме, молекулярная масса сополимеров линейно увеличивается с конверсией при низком значении коэффициента полидисперсности (табл. 4).

Таблица 4. Выход и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ПММА–ПЭГМА ([ДАК] = [ТЕМПО] = 0.05 моль/л, [H₂SO₄] = 0.035 моль/л, T = 80°C)

Доля ПЭГМА, мас. %	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
10	105	22	33.7	1.2
	125	40	44.6	1.3
	150	59	52.4	1.4
	250	88	67.7	1.4
30	115	11	28.5	1.2
	122	22	41.7	1.4
	250	53	71.4	2.5

Отметим, что на полимеризацию ММА с участием N2 данная добавка влияет отрицательно. Полимеризация протекает в течение первых нескольких минут, достигая конверсии 8–10%, а далее тормозится.

Среди высокополярных соединений наиболее эффективно в полимеризации ММА с участием нитроксидов применяют малонитрил [52] и трифторуксусный ангидрид (ТФА) [53]. Природа их действия окончательно не ясна. Интересно, что уксусный ангидрид, широко используемый для повышения скорости полимеризации стирола с участием ТЕМПО [54–56], оказался неэффективным в полимеризации ММА. Он почти не влияет на концентрацию нитроксила при полимеризации ММА с участием А1 (табл. 5). Напротив, ТФА позволил получить узкодисперсный и высокомолекулярный ПММА в присутствии ТЕМПО [53]. При эквивалентном добавлении ТФА выход ПММА повышается до 50%, а дисперсность понижается до 1.17; при 2.5-кратном избытке ТФА эти значения составляют 96% и 1.14 соответственно. Однако процесс нельзя назвать контролируемым, так как M_n линейно растет лишь до конверсии 60% и значения ММ на порядок выше теоретических.

По нашим данным, влияние ТФА на полимеризацию ММА с участием А1 менее выражено.

Таблица 5. Выход и молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного с участием 0.01 моль/л аддукта А1 при 80°C

Добавка	Концентрация добавки, моль/л	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
–	–	500	7	5.5	1.6
УА	0.010	500	6	3.5	1.9
ТФА	0.010	500	20	7.4	1.6
ДАК	0.005	500	36	18.7	2.6
ДАК	0.010	500	54	16.2	3.0

При добавлении от эквивалента до пятикратного избытка ТФА концентрация нитроксила понижается на порядок (рис. 9). Это повышает выход полимера до 20% (рис. 10). ММ полимера увеличивается не столь заметно (табл. 5). ТФА практически “не работает” в случае имидазолиновых нитроксидов: степень конверсии почти не меняется (рис. 11а), и концентрация нитроксила остается на том же уровне (рис. 11б). Значения ММ сопоставимы с результатами, полученными при полимеризации без добавления ТФА (табл. 6). Причину этого объяснить пока не удается.

Подробно было исследовано влияние полярных добавок на полимеризацию ММА в присутствии ароматического *n*-диметоксидифенилнитроксила [57]. В ряду диэтилмалонат < ацетилацетон < малонитрил скорость полимеризации возрастает на порядок. Она увеличивается пропорционально количеству добавки в интервале от эквивалента до трехкратного (по отношению к инициатору) избытка, затем перестает меняться. Во всех системах наблюдается линейный рост M_n полимера до конверсии 70%, а дисперсность составляет 1.3–1.5. Интересно, что действие малонитрила основано не на понижении фоновой концентрации свободного нитроксила при полимеризации, а на повышении вдвое константы скорости реиницирования. Заметим, что камфорсульфокислота на полимеризацию ММА под действием данного нитроксила заметного действия не оказывает.

Для ускорения полимеризации ММА с участием нитроксидов пробовали использовать соли металлов, такие как ZnCl₂ или сульфат железа-аммония, но полимеризация оставалась неконтролируемой [50].

Увеличить скорость нитроксильной полимеризации ММА и перевести процесс в режим обратного ингибирования можно добавлением высокотемпературного инициатора. Последний, поставляя дополнительные активные радикалы в систему, “связывает” свободный нитроксила и тем самым сдвигает равновесие в сторону диссоциации. Термин “высокотемпературный инициатор”, в данном случае – применительно к ДАК –

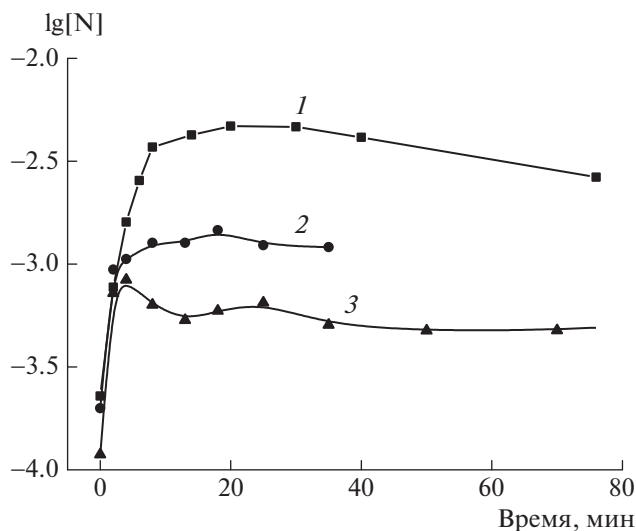


Рис. 9. Зависимость концентрации нитроксильных радикалов от времени при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А1 при 80°C без добавок (1) и при использовании 0.01 моль/л ТФА (2) и ДАК (3).

не совсем удачен. Он подразумевает, что скорость дополнительного инициирования с его помощью много меньше скорости реинициирования. Для полимеризации ММА инициированной А1 или А2, таким инициатором может служить ДАК, период полураспада которого на порядок больше, чем у названных алкоксиаминов.

Для получения заметного эффекта на полимеризацию ММА, иницированную алкоксиамином А1, необходимо добавить ДАК в мольном от-

ношении (0.5–1.0) : 1 по отношению к А1. Это позволяет более чем на порядок понизить концентрацию свободного нитроксила, и соответственно увеличить степень конверсии более чем в 10 раз (рис. 9, 10). Чем больше инициатора в системе, тем лучше идет полимеризация. Сравнение с системой без добавки показывает, что M_n полимера увеличивается почти в 2 раза, однако дисперсность также растет (табл. 5). Последнее, очевидно, связано с постоянным поступлением в систему дополнительных радикалов, иницирующих зарождение новых цепей.

Те же закономерности характерны и для полимеризации ММА с участием А2. ДАК существенно понижает концентрацию нитроксила, что позволяет довести конверсию мономера до 86% (рис. 11), т.е. до предельной величины. Молекулярная масса полимера повышается в ходе полимеризации в 5 раз (табл. 6).

Важно, что зависимость молекулярной массы ПММА от конверсии не меняется при добавлении ТФА и ДАК. Хотя экспериментальные точки и лежат ниже теоретической прямой, но они близки к тем, что наблюдаются в отсутствие добавок при тех же степенях превращения (рис. 12). Это означает что добавки не влияют на механизм роста ММ макромолекул, а лишь продлевают данный процесс до больших конверсий. Таким образом, добавление ДАК и ТФА повышает скорость полимеризации ММА, однако “затухание” до конца не предотвращает.

К разряду процессов “с добавками высокотемпературных инициаторов” можно отнести и полимеризацию ММА под действием ДРАЮ. Спе-

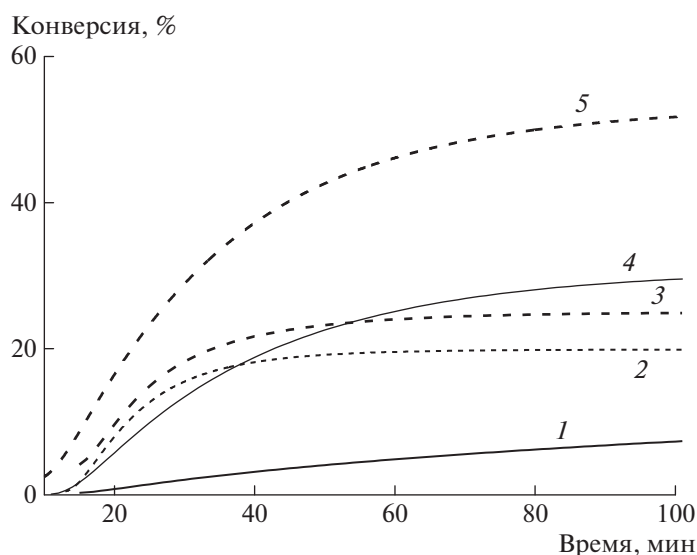


Рис. 10. Зависимости конверсии от времени при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А1 при 80°C без добавок (1) и при использовании 0.01 (2), 0.05 моль/л ТФА (3), а также 0.005 (4) и 0.01 моль/л ДАК (5).

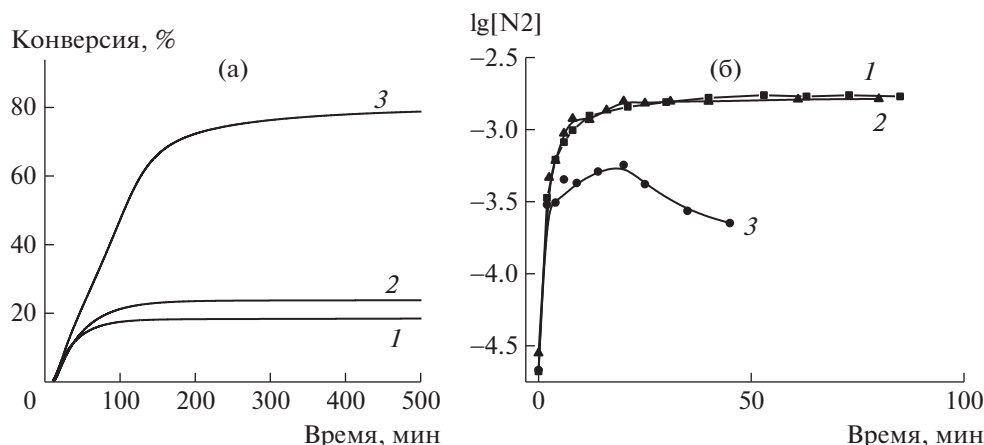


Рис. 11. Зависимости конверсии (а) и концентрации нитроксила (б) при полимеризации ММА в массе под действием 0.01 М аддукта А2 при 80°С без добавок (1) и при использовании 0.01 моль/л ТФА (2) и ДАК (3).

цифкой этого нитроксила является то, что в ходе полимеризации происходит его частичная де-

струкция с образованием активного О-центрированного радикала [4, 58, 59].

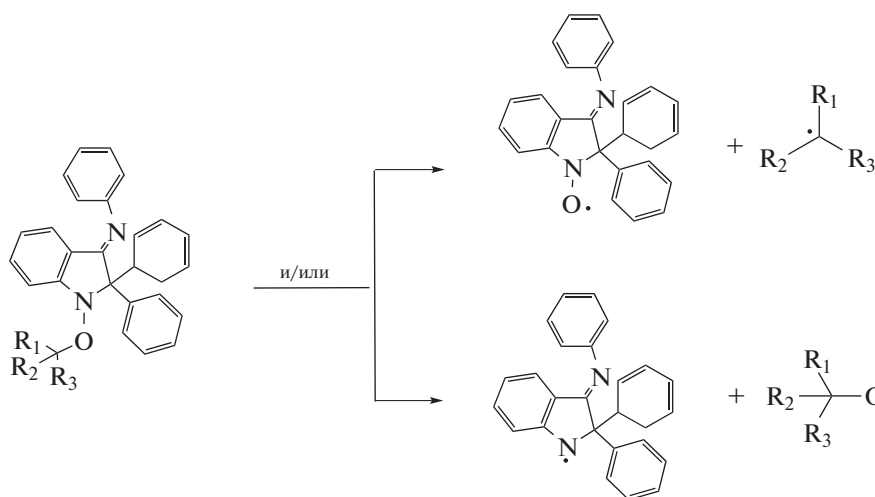


Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного полимеризацией ММА в массе в присутствии А2 и добавок ТФА и ДАК (концентрация добавки 0.01 моль/л, $T = 80^{\circ}\text{C}$)

Добавка	Время, мин	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$	\bar{D}
ТФА	5.5	5	6.8	1.5
	12	8	7.3	1.6
	20	10	7.7	1.8
	30	15	12.2	1.5
	500	33	12.4	2.1
ДАК	9	20	8.4	2.6
	17	27	10.5	2.3
	29	32	20.4	1.5
	64	45	27.8	1.6
	500	86	40.8	1.8

Иными словами, сам нитроксил играет роль высокотемпературного инициатора. В результате реализуются два положительных эффекта: во-первых, понижается концентрация свободного ингибитора, во-вторых, поставляются новые активные радикалы роста, что препятствует затуханию полимеризации ММА. Отрицательным эффектом такой “деструкции”, естественно, становится уширение ММР продукта. В типичных условиях полимеризация ММА с участием ДРАЮ при 130°С протекает до конверсии 60%. При этом M_n полимера линейно растет, достигая значений $(40-70) \times 10^3$, а дисперсность ПММА составляет 1.4–2.4.

Отметим, что все описанные выше закономерности и эффекты относятся к полимеризации ММА с участием низкомолекулярных нитроксилов. Кроме них для осуществления контроля про-

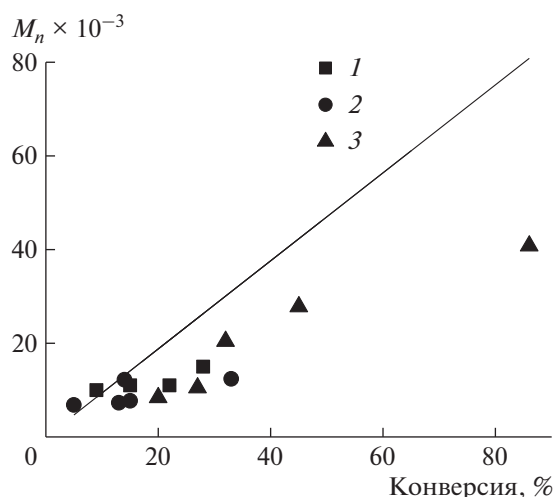


Рис. 12. Зависимость M_n полимера от конверсии при полимеризации ММА с участием А2 без добавок (1) и при использовании ТФА (2) и ДАК (3). Прямая – теоретическая зависимость. Условия синтеза приведены в табл. 6.

цесса предлагали использовать и макронитроксилы, которые получают *in situ* из спиновых ловушек (нитронов) [60–63]. В результате удалось понизить температуру полимеризации до 40–50°C, повысить выход ПММА до 80%; наблюдался линейный рост M_n с конверсией [60–62]. Однако ММ полимера была более, чем на порядок выше, чем предсказывает теория, а ширина ММР того же порядка, что и при использовании низкомолекулярных нитроксидов. К сожалению, нам не удалось найти сведений об изменении концентрации нитроксидов, наличии диспропорционирования и значении констант элементарных актов в случае полимеризации ММА с участием макронитроксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение приведем примеры успешной контролируемой полимеризации ММА с участием нитроксидов за последние 5 лет, т.е. с момента опубликования последнего обзора [11].

Впервые для этих целей стали применять ароматические нитроксилы [57]. Как уже отмечалось выше, полимеризация в их присутствии, заканчивается на начальных конверсиях, как и для большинства нитроксидов. Однако применение различных “ускоряющих” добавок позволило осуществить контролируемую полимеризацию ММА до конверсии 70% и синтезировать ПММА с молекулярной массой до 60×10^3 и дисперсностью ~ 1.3 – 1.4 .

Продолжается поиск новых нитроксидов, которые бы давали возможность осуществить одно-

временно контролируемую полимеризацию ММА и других мономеров. Сообщается о получении блок-сополимеров ПС–блок–полибутилметакрилат и ПММА–блок–ПС под действием Disporleg-007 [32]. Однако значение $\bar{D} \sim 2$ для сополимеров явно выше, чем в контролируемой полимеризации. Статистические сополимеры ММА с бутилакрилатом, полученные с тем же нитроксидом, характеризуются высоким выходом (более 80%), ММ, совпадающей с рассчитанной по закону живых цепей, и $\bar{D} \sim 1.5$ – 1.6 [10].

Одним из эффективных рычагов для улучшения контроля в полимеризации ММА с участием нитроксидов служит понижение температуры реакции, которое позволяет минимизировать вклад побочных реакций. В этой связи наиболее интересны работы по фотополимеризации. Так, синтезирован фотоактивный алкоксиамин на основе хиолин-производного ТЕМПО, который позволяет осуществить полимеризацию ММА при комнатной температуре. Хотя с точки зрения контроля ММ этот нитроксил не оправдал ожиданий, но он оказался эффективным в стереоконтроле макромолекул: в его присутствии доля синдио-триад в ПММА повышается с 46 до 60% [64].

Наконец, продолжает развиваться и “сополимеризационное направление”. Традиционно в роли активного сомономера для улучшения контроля полимеризации ММА используется стирол. Недавно с этой целью успешно применен 4-винилпиридин и целый ряд галогензамещенных стиролов [65, 66]. Небольшого количества (5–11%) названных сомономеров оказывается достаточно, чтобы перевести неконтролируемую полимеризацию ММА с участием SG1 в режим обратимого ингибирования. Данный подход остается основным для дизайна сополимеров различного строения на основе ММА с помощью полимеризации под действием SG1 [67–71].

Суммируя все накопленные данные по полимеризации ММА с участием нитроксидов, можно сделать некоторые выводы, полезные с практической точки зрения. “Метод добавок” на сегодняшний момент представляется основным способом осуществления контролируемого синтеза ПММА и его сополимеров с помощью полимеризации с участием нитроксидов.

Продолжающиеся попытки поиска новых нитроксидов, не способных к диспропорционированию с радикалами роста ММА, могут быть безрезультатными, поскольку отсутствие диспропорционирования – не единственная причина нарушения “живого” механизма полимеризации. На наш взгляд, основные усилия надо направлять на поиск таких агентов контролируемого синтеза, которые позволяли бы осуществлять полимеризацию ММА при низких, близких к комнатной,

температурах. Именно в этих условиях не только понижается вклад диспропорционирования, но и минимизируется эффект Фишера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00707).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guillaneuf Y., Gignes D., Marque S.R.A., Tordo P., Bertin D.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2006. V. 207. P. 1278
2. *Edeleva M., Marque S.R.A., Kabytaev K., Guillaneuf Y., Gignes D., Bagryanskaya E.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. P. 1323.
3. *Еделева М.В.* // Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: Новосибирский ин-т органич. химии Сибирского отделения РАН, 2019.
4. *Guillaneuf Y., Gignes D., Marque S.R.A., Astolfi P., Greci L., Tordo P., Bertin D.* // *Macromolecules.* 2007. V. 40. № 9. P. 3108.
5. *Greene A.C., Grubbs R.B.* // *Macromolecules.* 2010. V. 43. № 24. P. 10320.
6. *Grignard B., Phan T., Bertin D., Gignes D., Jerome C., Detrembleur C.* // *Polym. Chem.* 2010. № 1. P. 837.
7. *Yoshida E.* // *Colloid Polym. Sci.* 2011. V. 289. P. 1625.
8. *Fukuda T., Terauchi T., Goto A., Ohno K., Tsujii Y., Miyamoto T.* // *Macromolecules.* 1996. V. 29. № 20. P. 6393.
9. *Schmidt-Naake G., Stenzel M.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1998. B. 254. № 4414. S. 55.
10. *Simula A., Ruipérez F., Ballard N., Leiza J.R., van Esa S., Asua J.M.* // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 106.
11. *Guegain E., Guillaneuf Y., Nicolas J.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. № 13. P. 1227.
12. *Смирнов Б.П.* // Тез. докл. Всесоюз. конф. "Радикальная полимеризация". Горький, 1989. P. 230.
13. *Moad G., Anderson A.G., Ercole F., Johnson H.J., Krstina J., Moad C.L., Rizzardo E., Spurling T.H., Thang S.H.* // *ACS Symp. Ser.* 1998. V. 685. P. 332.
14. *Burguiere C., Dourges M.A., Charleux B., Vairon J.P.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. P. 3883.
15. *Souaille M., Fischer H.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 2830.
16. *Parkhomenko D., Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A., Siri D.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 13862.
17. *Edeleva M., Marque S.R.A., Bertin D., Gignes D., Guillaneuf Y., Morozov S. V., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 6828.
18. *Edeleva M.V., Kirilyuk I.A., Zubenko D.P., Zhurko I.F., Marque S.R., Gignes D., Guillaneuf Y., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 6579.
19. *Li I., Howell B.A., Matyjaszewski K., Shigemoto T., Smith P.B., Priddy D.B.* // *Macromolecules.* 1995. V. 28. P. 6692.
20. *Ohno K., Tsujii Y., Fukuda T.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. P. 2503.
21. *Grachev V.P., Golubev V.A., Korolev G.V.* // *Polymer Science A.* 2005. V. 47. № 7. P. 662.
22. *Edeleva M., Audran G., Marque S., Bagryanskaya E.* // *Materials.* 2019. V. 12. P. 688.
23. *Bagryanskaya E.G., Marque S.R.A.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 5011.
24. *Edeleva M.V., Parkhomenko D.A., Morozov D.A., Dobrynin S.A., Trofimov D.G., Kanagatov B., Kirilyuk I.A., Bagryanskaya E.G.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2014. V. 52. P. 929.
25. *Zaremski M.Yu., Odintsova V.V.* // *Polymer Science B.* 2020. V. 62. № 1. P. 1.
26. *Ananchenko G.S., Fischer H.J.* // *Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 3604.
27. *Ananchenko G.S., Souaille M., Fischer H., Le Mercier C., Tordo P.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 3264.
28. *Dire C., Belleney J.L., Nicolas J., Bertin D., Magnet S., Charleux B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2008. V. 46. P. 6333.
29. *McHale R., Aldabbagh F., Zetterlund P.B.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2007. V. 45. P. 2194.
30. *Gryn'ova G., Lin C.Y., Coote M.L.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 3744.
31. *Ballard N., Aguirre A.M., Simula A., Agirre M., Leiza J.R., Asua J.M., van Es S.* // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. P. 1019.
32. *Simula A., Aguirre M., Ballard N., Veloso A., Leiza J.R., van Es S., Asua J.M.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 1728.
33. *Zaremski M.Yu.* // *Polymer Science C.* 2015. V. 57. № 1. P. 65.
34. *Fischer H.* // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 19. P. 5666.
35. *Fischer H.* // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. № 12. P. 3581.
36. *Zaremski M.Yu., Zhaksylykov A.B., Orlova A.P., Garina E.S., Badun G.A., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // *Polymer Science A* 2005. V. 47. № 6. P. 526.
37. *Zaremski M.Yu., Chen Xin, Orlova A.P., Golubev V.B., Kurochkin S.A., Grachev V.P.* // *Polymer Science B.* 2010. V. 52. № 9–10. P. 528.
38. *Bon S.A.F., Chambard G., German A.L.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 25. P. 8269.
39. *Fischer H.* // *ACS Symp. Ser.* 2003. V. 854. P. 10.
40. *Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.-P., Tordo P., Gnanou Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. № 25. P. 5929.
41. *Goto A., Tsujii Y., Fukuda T.* // *Chem. Lett.* 2000. P. 788.
42. *Borisova O.V., Zaremskii M.Yu., Golubev V.B., Plutalova A.V., Borisov O.V., Billon L.* // *Polymer Science B.* 2013. V. 55. № 9–10. P. 508.
43. *Brandrup E., Immergut H., Grulke E.A.* // *Polymer Handbook.* New York: Wiley, 1999.
44. *Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 4365.
45. *Charleux B., Nicolas J., Guerret O.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 5485.
46. *Couvreux L., Lefay C., Belleney J., Charleux B., Guerret O., Magnet S.* // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 22. P. 8260.

47. *Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 3649.
48. *Steenbock M., Klapper M., Pinhai N., Hubrich M.* // *Acta Polymerica*. 1996. V. 47. P. 276.
49. *Ansong O.E., Jansen S., Wei Y., Pomrink G., Li S., Patel A.* // *Polym. Int.* 2008. V. 57. P. 863.
50. *Ansong O.E., Jansen S., Wei Y., Pomrink G., Lu H., Patel A., Li S.* // *Polym. Int.* 2009. V. 58. P. 54.
51. *Ma Y., Loyns C., Price P., Chechik V.* // *Org. Biomol. Chem.* 2011. V. 9. № 15. P. 5573.
52. *Jianying H., Jian L., Minghua L., Lizong D., Yousi Z.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. P. 5246.
53. *Shuying Z., Jian L., Wanli L., Mingfa Y., Jianying H., Yousi Z.* // *J. Xiamen University (Natural Science)* 2002. V. 41. № 4. P. 468.
54. *Malmstrom E., Miller R.D., Hawker C.J.* // *Tetrahedron*. 1997. V. 53. № 45. P. 15225.
55. *Goto A., Tsuji Y., Fukuda T.* // *Chem. Lett.* 2000. № 8. P. 788.
56. *Butz S., Baethge H., Schmidt-Naake G.* // *Angew. Makromol. Chem.* 1999. B. 270. № 4685. S. 42.
57. *Zhu Z., Shan G., Pan P.* // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 97995.
58. *Astolfi P., Greci L., Stipa P., Rizzoli C., Ysacco C., Rollet M., Autissier L., Tardy A., Guillaneuf Y., Gignes D.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 3694.
59. *Gignes D., Gaudel-Sirib A., Marque S.R.A., Bertin D., Tordo P., Astolfi P., Greci L., Rizzoli C.* // *Helv. Chim. Acta*. 2006. V. 89. P. 2312.
60. *Гришин Д.Ф., Семеньчева Л.Л., Колякина Е.В.* // *Докл. РАН.* 1998. Т. 362. № 5. С. 634.
61. *Kolyakina E.V., Grishin D.F., Semenycheva L.L., Sazonova E.V.* // *Polymer Science B.* 2004. V. 46. № 1–2. P. 10.
62. *Grishin D.F., Semenycheva L.L., Kolyakina E.V.* // *Rus. J. Appl. Chem.* 2001. V. 74. № 3. P. 494.
63. *Zang L., Wong E.H.H., Barner-Kowollik C., Junkers T.* // *Polymer*. 2010. V. 51. № 17. P. 3821.
64. *Su J., Liu X., Li M., Zhang T., Cui Y.* // *Int. J. Polym. Sci.* 2016. Article ID 6482050.
65. *Qiao X.G., Zhou Z., Pange X.C., Lansalota M., Bourgeat-Lamia E.* // *Polymer*. 2019. V. 172. P. 330.
66. *Schmidt A.C., Turgut H., Le D., Beloqui A., Delaittre G.* // *Polym. Chem.* 2020. V. 11. P. 593.
67. *Maupu A., Kanawati Y., Métafiot A., Maric M.* // *Materials*. 2019. V. 12. P. 1547.
68. *Guégain E., Michel J.-P., Boissenot T., Nicolas J.* // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 724.
69. *Cazotti J.C., Fritz A.T., Garcia-Valdez O., Smeets N.M.B., Dubé M.A., Cunningham M.F.* // *Carbohydr. Polymers*. 2020. V. 228. P. 115384.
70. *Wylie K.* // *MsD Thes.* Montréal: McGill Univ., 2016.
71. *Cherifi N., Khoukh A., Benaboura A., Billon L.* // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5249.

УДК 541(64+69)

СОВРЕМЕННЫЕ ПОРИСТЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИМПЛАНТАТЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

© 2021 г. Р. С. Ковылин^{а,*}, Д. А. Алейник^б, И. Л. Федюшкин^а

^а *Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук
603950 Нижний Новгород, ул. Троишнина, 49, Россия*

^б *Приволжский исследовательский медицинский университет
Министерства здравоохранения Российской Федерации
603005 Нижний Новгород, пл. Минина и Пожарского, 10/1, Россия*

**e-mail: mulnir@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.08.2020 г.

После доработки 05.12.2020 г.

Принята к публикации 19.12.2020 г.

Современные потребности хирургии привели к интенсивному развитию трансплантологии, медицинского материаловедения и тканевой инженерии. Эти направления требуют применения инновационных материалов, среди которых одну из лидирующих позиций занимают пористые полимеры. Использование природных и синтетических полимеров позволяет подбирать структуру и комплекс свойств материала в зависимости от его конкретного назначения. В обзоре обобщены и систематизированы результаты последних исследований, описывающих требования, предъявляемые к структуре и свойствам синтетических (или искусственных) пористых полимерных материалов и имплантатов на их основе, достоинства и ограничения методов синтеза. Рассмотрены наиболее используемые и перспективные исходные материалы, а также обозначены возможные области применения имплантатов из таких материалов.

DOI: 10.31857/S2308114721010039

ВВЕДЕНИЕ

Потребность общества в современных имплантатах и продуктах тканевой инженерии постоянно возрастает в связи с увеличением оперативных вмешательств, вызванных болезнями, травмами и возрастными изменениями. Колоссальное число операций по трансплантации привело к высокому спросу на донорские органы и ткани. Использование аутотрансплантатов и аллотрансплантатов эффективно, но имеет целый ряд ограничений. Медицинское материаловедение, задачей которого является создание функциональных заменителей поврежденной ткани, находясь на стыке таких наук, как химия, биология и инженерия, предлагает альтернативу – различные имплантаты на основе металлов и сплавов, биокерамики и биостекла, а также натуральных и синтетических полимеров. Новые материалы и соединения – база для создания продуктов тканевой инженерии, основанных на применении скаффолд-технологий и клеточных культур. Увеличение числа исследований, посвященных созданию скаффолдов и тканевой инженерии, за последние 20 лет имеет экспоненциальный характер (рис. 1).

Разработка и практическое применение медицинских имплантатов произвели революцию в области здравоохранения. Ортопедические, зубные, сосудистые имплантаты, сердечные клапаны и стенты позволяют значительно повысить продолжительность и качество жизни. На сегодняшний день крайне остро стоит проблема создания современных функциональных имплантатов. Восстановление костных дефектов крупного или критического размера, вызванных травмами, остеопорозом, хирургическим вмешательством при инфицировании кости или при резекции опухоли кости, является сложной задачей [1, 2]. Ежегодная мировая потребность в имплантатах для устранения костных дефектов составляет более миллиона единиц, а для лечения сердечно-сосудистых заболеваний – порядка пятисот тысяч единиц.

Ключевой элемент тканевой инженерии – пористый материал “скаффолд”, действует как искусственный внеклеточный матрикс (ECM) и обеспечивает миграцию, дифференцировку и размножение клеток. Контроль пористости, архитектуры и биомиметических свойств инженерных каркасов имеет решающее значение для

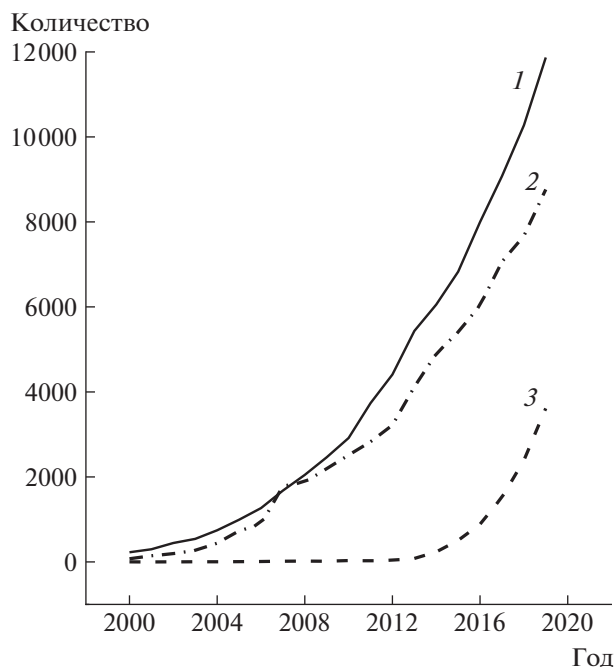


Рис. 1. Количество публикаций, найденных в базе Scopus (<https://www.scopus.com/>) по ключевым словам “{scaffold}” (1), “{tissue engineering}” (2) и “{3D-printing}” (3), в зависимости от года опубликования за период с 2000 по 2019 год.

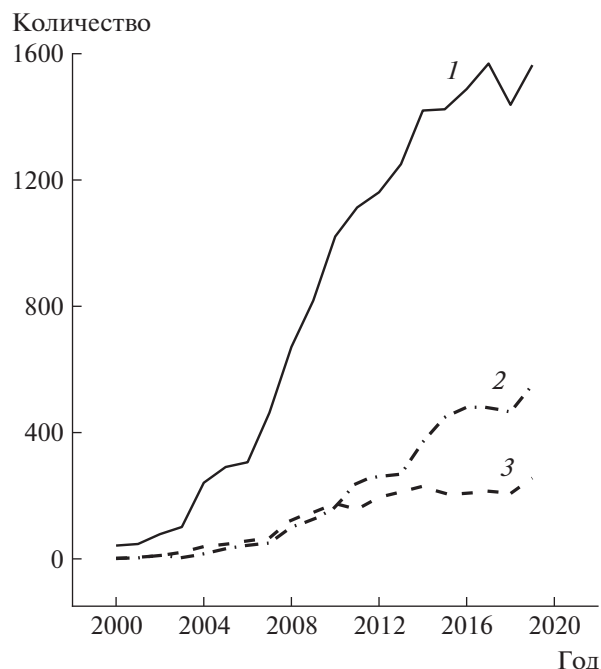


Рис. 2. Количество публикаций, найденных в базе Scopus (<https://www.scopus.com/>) по ключевым словам “(scaffold *polymer*)” (1), “(scaffold *metal*)” (2) и “(scaffold *ceram*)” (3), в зависимости от года опубликования за период с 2000 по 2019 год.

обеспечения подходящей биологической функции в дополнение к механической целостности и массопереносу (диффузия и проницаемость).

В последние годы среди материалов для создания персонализированных имплантатов лидирующие позиции занимают природные и синтетические полимеры (рис. 2). Прежде всего это пористые биосовместимые полимерные материалы, свойства и продолжительность функционирования которых могут варьироваться и подбираться под конкретную задачу [3].

Использование полимеров позволяет в широком диапазоне трансформировать физико-механические характеристики, структуру и свойства формируемого материала. Изменение природы синтезируемого (со)полимера открывает возможность создания новых биосовместимых, нецитотоксичных материалов с необходимыми физико-механическими характеристиками для получения современных функциональных персонализированных имплантатов. Применение полимерных материалов с системой открытых связанных пор заданного размера дает возможность либо воспроизводить необходимую структуру ткани, либо формировать каркас (скаффолд) для дальнейшего создания ткани или органа. Одним из достоинств полимерных материалов является сниженная иммуногенность по сравнению, например, с

широко распространенными ксеногенными материалами. Другое несомненное преимущество полимерных материалов состоит в допустимости функционализации различными лекарственными препаратами и факторами роста, что расширяет возможности и увеличивает эффективность их применения. Классические методы создания скаффолдов для тканевой инженерии включают литье из растворителя/вымывание частиц, вспенивание газом, электроспиннинг, криогелирование, сублимационную сушку, термоиндуцированное разделение фаз. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и ограничения. Растущая потребность в персонализированных имплантатах диктует необходимость использования новых эффективных подходов, особенно в рамках аддитивных технологий, также называемых “3D-печатью”. Активный рост количества работ по 3D-печати наблюдается лишь последние лет шесть (см. рис. 1, кривая 3), что в значительной степени связано с техническим развитием и совершенствованием персональных компьютеров, а также с окончанием сроков действия патентов на методы 3D-печати, полученных в 80-е годы XX века. Однако создание в лабораторных условиях эффективных пористых полимерных имплантатов и их успешное внедрение в клинику до сих пор является глобальной проблемой.

Ранее авторы работы [4] рассматривали полимеры в ортопедической хирургии и тканевой инженерии, сделав акцент на биофункционализации поверхности. Основная цель данного обзора – обобщить и систематизировать наиболее значимые публикации по методам синтеза пористых полимерных материалов и имплантатов, выделить преимущества и недостатки конкретного метода в зависимости от назначения конечного изделия, очертить круг наиболее используемых и перспективных исходных материалов (полимеров и полимеризующихся систем) для получения пористых полимерных каркасов, обозначить требования к пористым полимерным имплантатам в зависимости от их назначения, а также рассмотреть перспективные направления применения таких имплантатов.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К ИМПЛАНТАТАМ

Физико-механические характеристики

Физико-механические характеристики имплантатов можно оценить путем измерения ряда физических параметров, таких как модуль упругости или модуль Юнга, объемный модуль и модуль сдвига [5, 6]. В подавляющем большинстве исследований для оценки физико-механических характеристик пористых полимерных биоматериалов применяют модуль Юнга. Для различных тканей этот параметр варьируется в очень широком интервале и составляет менее 1 кПа для мозга, ~1 МПа для хряща, ~10 кПа для мышцы, 100 кПа для кальцифицированной кости и 2–4 ГПа для кости [7, 8]. Обнаружено, что после культивирования в полиакриламидных гелях различной жесткости (0.1–1.0, 8–17 и 25–40 кПа) человеческие мезенхимальные стволовые клетки (**hMSC**) способны к дифференцировке в нервные, мышечные или костные клетки соответственно [9]. Следовательно, упругие свойства биоматериала, используемого для получения имплантата, оказывают огромное влияние на дальнейшую судьбу инкапсулированных в гель стволовых клеток, что позволяет управлять их дифференцировкой. Зависимость миграции, пролиферации, процессов дифференцировки клеток от физико-механических характеристик имплантата изучает новая область науки – механобиология [10, 11].

Пористость, размер и хаотичность распределения пор

Важнейшими характеристиками материала для имплантата являются его пористость и структура пор. Пористость имплантата имеет первостепенное значение, поскольку она оказывает

влияние на образование и рост сосудистой сети, а также на диффузию биологических веществ. Важно, чтобы поры были открытыми и взаимосвязанными. В материалах, не обладающих оптимальной пористостью, происходит подавление необходимых процессов адгезии, пролиферации, дифференцировки и миграции клеток. Пористость определяется как отношение общего объема полостей (пор) к общему объему имплантата и находится в тесной взаимосвязи с физико-механическими характеристиками имплантата [12]. Теоретическое обоснование экспериментальных данных по влиянию пористости полимеров (полимеров на основе эмульсий и вспененных полимеров) на модуль упругости приведено в недавней работе [13].

Пористая структура имплантата для остеопластики считается оптимальной, если в ней имеются поры с размером от 5 до 200–400 мкм [14, 15]. В методах стереолитографии и селективного лазерного спекания каждый элемент пористой структуры “рисует” лазерным лучом, причем минимальный диаметр пятна луча составляет 40 мкм. Поэтому создание такими методами полимерных материалов с размером пор от 5 мкм затруднительно. Метод нанолитографии позволяет изготавливать скаффолды с минимальным размером элемента структуры скаффолда ~100 нм, однако из-за низкой скорости “печати”, метод используется для создания 3D-объектов размером 10^2 – 10^3 мкм [16, 17].

Микроструктура поверхности полимера

Микроструктура поверхности полимера оказывает значительное влияние на адгезию и пролиферацию клеток [18]. Последние достижения в области микро- и нанотехнологий позволили совершить прорыв в изучении влияния микроструктуры материала на поведение клеток. Было показано, что клетки способны “чувствовать” рельеф до нескольких нанометров [19], а также обволакивать субмикронные структуры [20]. Так, наноструктурированная поверхность полиметилметакрилата проявляет повышенную адгезию к клеткам по сравнению с неструктурированной поверхностью [21].

Биофункционализация полимера

Далеко не все полимерные материалы могут быть сразу пригодны для создания имплантатов. Например, биосовместимые полиэтиленгликоль диакрилат и полиметилметакрилат являются биоинертными и требуют предварительной подготовки. При создании пористых имплантатов особое значение имеет возможность функцио-

лизации материала биологическими веществами, такими как ламинин, фибронектин, витронектин, RGD-пептиды или факторы роста. Данная функционализация может быть реализована за счет нековалентного взаимодействия (например, водородных связей, ионных или гидрофобных взаимодействий) или с помощью ковалентного (химического) связывания. Нековалентное взаимодействие часто осуществляют путем пропитки пористого пористого полимерного имплантата раствором функционализирующего вещества с последующей сушкой [22]. Если необходимо длительное выделение биологического вещества (допустим, антибиотик, VEGF) в организме, то для обработки могут быть использованы его растворы в биоразлагаемых материалах, например в поли-ε-капролактоне [23] или желатине [24]. Химическое связывание функционализирующих соединений, как правило, менее эффективно, поскольку в большинстве случаев приводит к частичной потере активности прививаемого соединения. С этой точки зрения применение пористых полимерных материалов для создания функциональных имплантатов представляется наиболее перспективным, так как полимеры позволяют реализовать множество подходов не только к поверхностной, но и к объемной химической модификации.

Для обеспечения лучшего взаимодействия полимерных материалов с клетками используют три варианта модификации поверхности полимера: первый, изменение его морфологии, т.е. создание шероховатостей и пористых покрытий для усиления прорастания тканей; второй, нековалентную адсорбцию биологически активных веществ или лекарств на поверхности пор полимерного материала [25, 26]; и третий, химическую модификацию, т.е. обработку плазмой или тлеющим разрядом, прививку биологически активных веществ, макромолекул или функциональных групп клеточной адгезии [27–29].

Биосовместимость и биоразлагаемость

Важнейшим и необходимым свойством материалов для биомедицинских приложений является биосовместимость, т.е. способность материалов при введении в организм не вызывать отрицательных реакций [30, 31]. Биосовместимость, согласно стандартам ГОСТ Р ИСО 10993-2-2009, подразумевает отсутствие местной воспалительной реакции, токсического и аллергического воздействия, онкогенности, иммуногенности при одновременном сохранении функциональных характеристик имплантата в течение заданного времени.

Природа натуральных и синтетических полимеров играет решающую роль в обеспечении биосовместимости, поскольку она определяет их воздействие на иммунную систему хозяина. Для методов биопечати или электроспиннинга часто используют природные биополимеры, например мелкодисперсные взвеси аллогенных тканей, полученных с помощью технологий “децеллюляризации” [32]. Изготовленные таким образом имплантаты состоят только из компонентов внеклеточного матрикса. Однако точность воспроизведения геометрии имплантатов, выполненных с помощью таких технологий, все еще не может достичь точности методов аддитивных технологий, основанных на иницировании излучением УФ, видимого или ближнего ИК-диапазона. Последние, в свою очередь, имеют ограничения из-за токсичности исходных материалов, поскольку большинство необходимых светочувствительных материалов не предназначены для биологических применений [33].

Требования к полимерам и изделиям из них могут отличаться в зависимости от их назначения. Так для изделий, функционирующих в условиях контакта с кровью, – эндопротезов сосудов, клапанов сердца и целого сердца важнейшее значение имеет гемосовместимость, т.е. свойство материала не вызывать изменений функций крови, трансформации ее компонентов, образования тромба. Для таких изделий должно быть минимизировано взаимодействие полимера с биологической средой. Напротив, в случае ортопедического применения требуется активное взаимодействие и срастание имплантата с тканью [34].

В некоторых случаях имплантат должен быть не только биосовместимым, но и биоразлагаемым. Биоразлагаемость – это способность материала к распаду в рамках определенной биологической системы, при котором продукты распада не являются токсичными для данной системы (организма). Образующиеся продукты распада в организме должны включаться в метаболические и биохимические процессы или поглощаться макрофагами. В последующем структуры такого имплантата могут заменяться тканями организма.

В целом каждый материал для медицинского применения должен соответствовать определенным биологическим характеристикам и его необходимо исследовать перед началом клинических испытаний согласно стандартам ГОСТ Р ИСО 10993.5-99. Основными параметрами, по которым оценивается каждый материал, являются цитотоксичность, хроническая токсичность, иммуногенность, онкогенность, безопасность и эффективность при применении для конкретной задачи.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Существует две основные группы методов получения пористых полимерных имплантатов – классические и основанные на аддитивных технологиях. Классические методы отличаются простотой исполнения и довольно распространены. Однако они не позволяют получать персонафицированные имплантаты, обладающие комплексом требуемых свойств и структурных характеристик. Этим ограничений можно избежать с помощью второй группы методов – аддитивных технологий, которые активно развиваются в последние годы. Аддитивные технологии дают возможность иметь имплантаты с высоким разрешением, а также использовать одновременно несколько биоматериалов.

Классические методы

К классическим методам принято относить литье из растворителя/вымывание частиц, вспенивание газом, электроспиннинг, криогелирование, сублимационную сушку, термоиндуцированное разделение фаз. Получение пористых полимерных имплантатов такими методами оптимально в случаях, когда дефект имеет небольшой размер и нет необходимости точного воспроизведения геометрии утраченного участка ткани. Ввиду своего назначения такие имплантаты, как правило, являются биорезорбируемыми.

Литье из растворителя/вымывание частиц (Solvent casting/Particulate leaching – SCPL). Литье из растворителя/вымывание частиц можно назвать одним из первых методов получения пористых скаффолдов, отличающимся простотой исполнения. Оно широко применяется для получения скаффолдов с пористой структурой. В рамках данного метода раствор полимера, содержащий порообразующие компоненты, помещается в форму, где из него испаряется растворитель и образуется твердый полимерный блок. Далее порообразующие компоненты удаляются из блока путем многократного промывания водой или другим растворителем, что приводит к созданию системы пор в материале. Вместо раствора полимера возможно использование раствора мономера, который полимеризуется после заливки композиции в форму. В большинстве случаев включение порообразующих компонентов существенно не изменяет процесс иницирования, и получаемые скаффолды гомогенно сшиты. Порообразующими компонентами служат, например, соли [35, 36], полиэтиленгликоль [37] и сахар [38]. К существенным недостаткам метода относится отсутствие точного контроля над формой и размером пор скаффолда, распределением пор по

размерам, а также сложность получения однородной связанности между порами. Кроме того, присутствие растворителей, зачастую токсичных, не позволяет сразу загружать клетки и биологические вещества. Удаление растворителя и создание формы для заливки увеличивают затраты времени и материалов. К достоинствам метода SCPL относят большой диапазон размеров пор, независимый контроль пористости и размера пор, возможность получать скаффолды с требуемой пористостью, которая в случае скаффолдов для остеопластики должна быть не ниже 65%. Сообщается о модифицированном методе SCPL, который позволяет получать пористые полимерные скаффолды из поли-ε-капролактона (PCL) с пористостью 91% и размером пор ~400 мкм [39]. На модели *in vitro* с использованием предшественников остеобластов свода черепа мыши показан потенциал применения этих конструкций в инженерии костной ткани. Прочные композитные пористые скаффолды из гранулированных фосфата кальция и полилактида (PLA) изготовлены с помощью модифицированного метода вымывания частиц соли [40]. Так, к смеси предварительно спрессованных гранул фосфата кальция, полилактида и сульфата натрия прикладывали давление 2.5 ГПа и далее из нее вымывали соль. Сформированные образцы с пористостью 50% показали сочетание прочности на сжатие (4–6 МПа) и проницаемости, характерное для губчатой кости. Методом SCPL из сополимера гликолида и ε-капролактона (PGCL) был получен эластичный биоразлагаемый имплантат с размером пор 250 мкм [41]. Гистологический и иммуногистохимический анализы показали, что посеянные на скаффолды гладкомышечные клетки крыс образуют ткани гладких мышц. Пористые имплантаты из поли (3-гидроксипропирата) с порошком биоактивного стекла, изготовленные методом SCPL в присутствии частиц сахара, имели взаимосвязанную пористость 85% и обнаружили хорошую адсорбцию и пролиферацию клеток остеобластов [42]. Кроме того, образцы продемонстрировали бактерицидные, биоактивные, электропроводящие и антиоксидантные свойства.

Вспенивание газом (Gas foaming). Метод вспенивания газом основан на зарождении и росте пузырьков газа, диспергированных в полимере, для создания пористой структуры. Метод позволяет получать высокопористые скаффолды, гибко регулировать пористость, а также вводить биоактивные вещества и лекарства. Возможно вспенивание за счет химической реакции или обработки полимера сверхкритическим CO₂. Для проведения химической реакции используют пенообразователь – вещество, которое добавляется в исходную смесь и выделяет газ при химическом раз-

ложении. Наиболее часто пенообразователем служат бикарбонаты натрия или аммония. Благодаря доступности вспенивающих агентов и простоте исполнения метод получил распространение. Важно, что вспенивающие агенты обычно безопасны для клеток, нет необходимости применения органических растворителей, что делает метод актуальным для тканевой инженерии.

В другом варианте вспенивание проводят сверхкритическим CO_2 . Ячейку высокого давления заполняют полимером, который расплавляют и насыщают сверхкритическим CO_2 в условиях высокого давления. Затем быстро снижают давление до атмосферного, что приводит к вскипанию расплава с выделением CO_2 и образованию пористой полимерной структуры. Параметры процесса – давление, температура и время насыщения полимера газом, существенно влияют на микроструктуру, механические свойства и биологическую активность изготовленных полимерных пористых материалов [43]. Обработка полимеров сверхкритическим CO_2 является привлекательным подходом для получения пористых имплантатов, поскольку данный газ инертен, нетоксичен и недорог. Изменение давления позволяет создавать объекты с градиентной пористостью. Сверхкритический CO_2 широко используется в качестве вспенивающего агента для создания пористости в PLA, PCL и сополимере поли(лактидо-со-гликолид) (PLGA).

Обработкой PLA сверхкритическим CO_2 получены высокопрочные скаффолды с открытой ячеистой структурой пор с размером от 60 до 140 мкм [44]. Эксперименты показали, что такие материалы поддерживают адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток эмбриональных фибробластов мыши. Пористые полимерные скаффолды на основе PCL с добавками восстановленного оксида графена, изготовленные методом вспенивания в сверхкритическом CO_2 , имеют перспективы применения в качестве костных имплантатов [45].

Электроспиннинг (Electrospinning). Это простой и универсальный метод создания пористых имплантатов из полимерных волокон. Установка для электроспиннинга обычно состоит из трех компонентов: источника высокого напряжения, заземленного металлического коллектора и емкости для раствора с фильерой. В процессе электроспиннинга между концом фильеры и коллектором прикладывается сильное электрическое поле, а заряженный раствор полимера выталкивается из фильеры и подвергается расщеплению из-за нестабильности потока жидкости. В результате образуются непрерывные ультратонкие волокна, которые осаждаются в виде нетканого материала

на коллекторе. Структура, состав, морфология, диаметр и степень переплетения волокон в материале зависят от концентрации раствора полимера, его вязкости, наличия добавок, приложенного напряжения, расстояния между коллектором и фильерой, а также от ее диаметра. Среди достоинств электроспиннинга выделяют относительную легкость реализации процесса, высокие значения пористости и отношения площади поверхности к объему. Из сверхтонких волокон методом электроспиннинга можно получить листы, трубки или более сложные структуры с одинаковой толщиной, пористостью, большой площадью поверхности, градиентом механических свойств и высоким соотношением площади поверхности к объему, что важно для тканевой инженерии. Бифуркационные сосудистые имплантаты с переменным диаметром изготовлены методом электроспиннинга из PCL [46]. Сосудистый имплантат малого диаметра (1 мм) с толщиной стенки 250 мкм и размером пор 420 нм получен методом электроспиннинга биорезорбируемого материала из поли(эфир мочевины) [47]. Применение таких имплантатов в экспериментах на мышах продемонстрировало их долгосрочную проходимость и обширное ремоделирование тканей. Методом *in situ* электроспиннинга изготовлена персонализированная нановолоконная повязка на основе PCL с наночастицами серебра [48]. Материал обеспечивал непрерывное высвобождение ионов серебра и показал антимикробную активность широкого спектра против двух распространенных типов патогенов – *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. В ходе экспериментов *in vivo* установлено, что такие антибактериальные повязки могут уменьшать воспалительную реакцию и ускорять заживление ран у крыс.

Криогелирование (Cryogelation). Криотропное гелеобразование заключается в получении пористых структур путем охлаждения раствора вещества-предшественника (мономера или способного к сшивке полимера) в воде или другом растворителе до температуры ниже точки заморозания для создания условий фазового разделения системы. При понижении температуры растворитель кристаллизуется, а в незамерзшей жидкой микрофазе – концентрированном растворе вещества-предшественника, проводят сшивание. Далее за счет нагревания расплавляют кристаллы воды, находящейся в объеме сшитого полимера, в результате чего формируется пористая структура. Продолжительность стадии сшивания оказывает прямое влияние на морфологию каркаса: чем больше время сшивания, тем выше пористость и тоньше толщина стенки, разделяющей поры [49]. Метод позволяет изменять пористость, варьируя соотношение растворителя и раствора предше-

ственника шитого полимера. Пористость и механические свойства криогеля также могут быть изменены путем добавления композитных наполнителей, волокон и других полимеров [50]. Мягкие условия получения и доступность различных биосовместимых полимеров, сделали метод криогелирования популярным. Метод позволяет использовать композиции, загруженные биологическими объектами, например факторами роста [51, 52]. К недостаткам метода относят отсутствие возможности точного контроля распределения пор по размерам и геометрии формируемого имплантата. Гибридный пористый имплантат для тканевой инженерии на основе ковалентно связанных PCL и желатина, функционализированного метакриламидом, был получен комбинированием методов 3D-печати и криогелирования [52]. Продемонстрирована хорошая колонизация предшественников остеобластов и прикрепление жизнеспособных клеток к криогелевой части имплантата.

Сублимационная сушка (Freeze drying). В методе сублимационной сушки раствор полимера выливают в форму требуемой геометрии и выдерживают при низкой температуре для затвердевания раствора. Затем замороженный раствор полимера сушат в вакууме, что приводит к сублимации растворителя и образованию на его месте пустот. Размер пор и пористость зависят от температуры процесса, скорости замораживания и высыхания раствора полимера [53]. Метод сублимационной сушки не требует стадии промывания и позволяет получать структуру однородных упорядоченных пор, однако процедура занимает достаточно много времени. Из смеси зеина, хитозана и гидроксиапатита (НА) данным методом получены скаффолды с размером пор 50–220 мкм и пористостью 55–64%, перспективные для регенерации костной ткани [54]. Методом сублимационной сушки был изготовлен композитный имплантат на основе коллагена и гидроксиапатита, имитирующий градиентную поровую структуру костной ткани [55]. Благодаря бесшовно связанной структуре слоев, большой величине пористости, однородной структуре пор и высокой степени их взаимосвязанности имплантат обеспечивал оптимальные условия для адгезии и пролиферации клеток. Показано, что материал обладает хорошей биосовместимостью и остеокондуктивностью, что способствует секреции внеклеточного матрикса и образованию костной ткани.

Термоиндуцированное разделение фаз (Thermally induced phase separation). В данном методе для создания в растворе полимера двух различных фаз (с низкой и высокой концентрацией полимера) используется изменение температуры [56]. Полимер растворяют при нагревании, а затем

раствор охлаждают. При этом возможно два варианта образования фаз: жидкость—жидкость и жидкость—твердое тело. В первом случае раствор полимера охлаждается до температуры ниже точки замерзания растворителя. Возникающая термодинамическая нестабильность приводит к разделению фаз. При возникновении твердой и жидкой фазы расслоение происходит за счет затвердевания растворителя. В обоих случаях после индуцирования расслоения растворитель удаляется экстракцией, испарением или сублимационной сушкой. Таким образом формируется пористая структура. Для улучшения адгезии клеток на имплантатах используют добавки НА [57]. Введение гидроксиапатита в имплантаты на основе PLA, полученные методом термоиндуцированного разделения фаз, позволило в 2 раза увеличить модуль сжатия [58]. Методом термоиндуцированного разделения фаз изготовлен эластичный имплантат из PLA с макропорами размером более 300 мкм, в который далее был введен хитозан [59]. Использование такого имплантата на модели дефекта кости черепа крысы критического размера значительно улучшило регенерацию кости.

Аддитивные технологии

Дефекты крупного или критического размера трудно полностью восстановить в клинической практике. Аддитивные технологии привлекают большое внимание как альтернатива классическим методам вследствие возможности создания персонализированных имплантатов с заданными характеристиками. Использование аддитивных технологий при создании пористых полимерных имплантатов позволяет получить трехмерный объект с направленным распределением в его структуре биоматериала, клеток, факторов роста, лекарств и других компонентов, необходимых для восстановления живых тканей. Аддитивные технологии могут быть реализованы в двух вариантах. Первый — биопечать, когда в одну стадию происходит “печать” трехмерного объекта заданной геометрии, содержащего необходимые клетки и биологические компоненты. Второй вариант является многостадийным, состоящим из изготовления бесклеточной трехмерной структуры с последующей ее функционализацией сигнальными молекулами и заселением биологическими объектами [60].

Процесс создания персонализированного трехмерного пористого полимерного имплантата всегда начинается со сбора данных магнитно-резонансной томографии или компьютерной томографии пораженной ткани или органа. Полученные данные дают информацию о макроструктуре

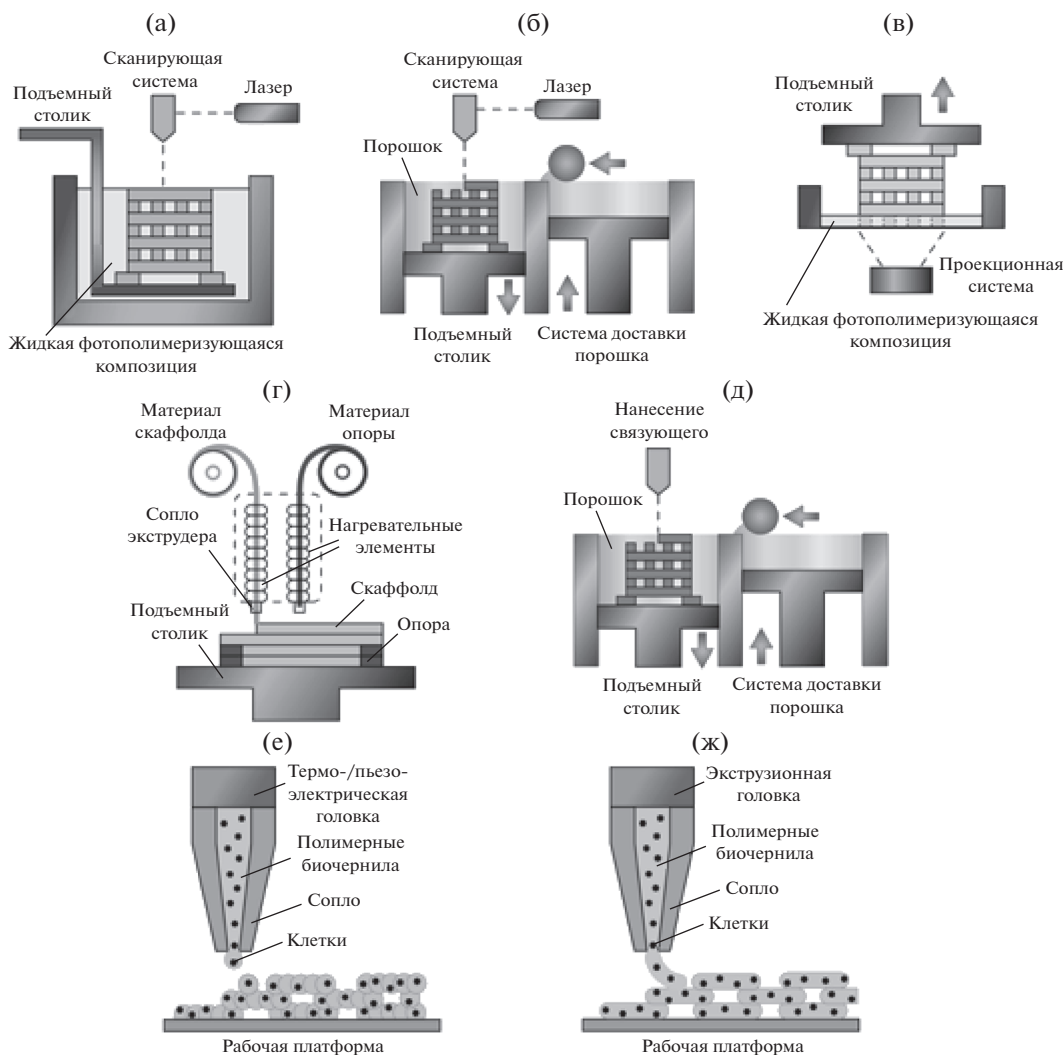


Рис. 3. Принцип получения трехмерных пористых материалов методами стереолитографии (а), селективного лазерного спекания (б), проекторной стереолитографии (в), моделирования методом послойного наплавления (г), трехмерного связывания порошка (д), струйной печати (е) и экструзионной биопечати (ж).

тканей и органов и используются для построения математической модели формируемого имплантата. Собственно, “печать” персонализированного имплантата по математической модели может быть проведена в рамках нескольких технологий, разработанных в последние десятилетия и получивших широкое распространение. Примером таких технологий являются: трехмерное связывание порошка, селективное лазерное спекание, стереолитография, проекторная стереолитография, моделирование методом послойного наплавления, экструзионная биопечать и струйная печать. Схематично принцип каждого из указанных методов показан на рис. 3. Необходимо отметить, что каждый метод аддитивных технологий имеет свои преимущества и недостатки, касающиеся выбора полимеров, разрешения печати, возможности инкапсуляции биологических объ-

ектов, стоимости и необходимости последующей обработки. Влияние аддитивных технологий на окружающую среду исследовано в недавней работе [61]. Далее будут рассмотрены методы аддитивных технологий применительно к получению пористых полимерных имплантатов, а также несколько последних обзоров, касающихся их в целом [62–64].

Трехмерное связывание порошка/нанесение связующего (3D-Powder binding/Binder jetting – 3DP). Технология нанесения связующего, имеющая большой потенциал применения в тканевой инженерии, была предложена в 1995 году для изготовления трехмерных объектов на основе порошка оксида алюминия [65]. В настоящее время метод нанесения связующего активно используется для получения изделий из керамики, метал-

лов, полимеров и композитных материалов. Изготовление трехмерного объекта из порошка проводят послойно за счет склеивания частиц с помощью связующего, которое подается из сопла, перемещаемого в плоскости. При прямом нанесении связующего исходный порошок для получения пористого полимерного имплантата требуемой геометрии может представлять собой полигликолевую кислоту (PGA), полимолочную кислоту, поли-ε-капролактон или полиэтиленоксид (PEO), а связующим обычно выступает подходящий растворитель. Преимуществом данного метода является точный контроль микро- и макроархитектуры формируемого имплантата. Введение порообразующего агента в порошок позволяет достигать высокой степени взаимосвязанности пор, а также однородной пористости и необходимого размера пор после удаления порообразователя. Вместе с тем, необходимость применения в качестве порообразующих агентов органических растворителей, способных растворять компоненты печатающих головок промышленных 3D-принтеров, а также низкое разрешение, обусловленное растеканием нанесенного на порошок связующего, накладывают существенные ограничения на практическое применение метода.

Применение печатного порошка из смеси сополимера молочной и гликолевой кислоты с частицами сахарозы, позволило авторам работы [66] избежать указанных выше ограничений. После печати жидким связующим частицы полимера были соединены в трехмерный объект и зафиксированы парами растворителя. Затем из объекта удалялась сахароза и полученный каркас помещался в пластификатор (метанол), не являющийся растворителем, для перегруппировки и эффективной упаковки полимерных цепей. Здесь представляет интерес альтернативная технология – не прямое нанесение связующего, в которой на первом этапе печатается позитивная реплика заданной формы, а далее раствор полимера заливается в полость печатной формы. На следующем этапе проводят удаление реплики. С помощью технологии непрямого нанесения связующего были успешно получены персонифицированные имплантаты, имитирующие человеческий мышечек нижней челюсти [67]. Материалом для трехмерной печати реплики служил порошок желатина, в роли полимера выступали PCL и хитозан. Была продемонстрирована возможность модификации полученных имплантатов биоактивным апатитовым покрытием, которое активировало распространение и пролиферацию стромальных клеток костного мозга. Тем не менее из-за сложности удаления материала реплики из внутренних пор имплантата такой подход не позволяет

представлять объекты со сложной внутренней архитектурой.

Селективное лазерное спекание (Selective laser sintering – SLS). Метод похож на метод 3DP, однако вместо склеивания частиц связующим в SLS, реализуется их спекание под воздействием лазерного излучения [68]. Для сплавления зерен применяется лазерное излучение высокой интенсивности, а источник излучения позиционируется с помощью компьютера согласно заданной модели. После обработки одного слоя платформа с имплантатом опускается, сверху наносится следующий слой порошка, и снова происходит процесс сплавления. Получение пористых полимерных имплантатов методом SLS ограничено использованием порошков термопластов, например PCL [69] или полиэфирэфиркетона. Как и в методе 3DP, механические свойства, шероховатость и пористость можно регулировать за счет размера зерен порошка [70]. Точность воспроизведения и механическая прочность имплантата зависят от мощности лазера, размера частиц и температуры печати [71]. Основные преимущества SLS – высокая точность воспроизведения, отсутствие потенциально токсичных добавок (например, фотоинициаторов) и более высокая механическая прочность изделия по сравнению с другими методами аддитивных технологий. Кроме того, методом SLS возможно получение трехмерных объектов с градиентами жесткости и пористости [35]. Это предопределяет широкое использование SLS в инженерии костной ткани [69, 72–74]. Серьезным недостатком SLS является высокая локальная температура при спекании, которая может разрушить инкапсулированные в полимер клетки, белки и другие биоактивные компоненты. Данный недостаток можно исключить при добавлении частиц углерода для поглощения ИК-излучения, применяемого для спекания [75]. К другим факторам, сдерживающим развитие и внедрение технологии SLS, следует отнести сложность технологии производства и высокую стоимость.

Стереолитография (Stereolithography – SLA). Концепция стереолитографического синтеза трехмерных объектов предложена в начале 80-х годов XX века Н. Kodama, а в 1986 году С.В. Hull получил патент на послойный литографический синтез [76, 77]. Процесс заключается в послойном формировании трехмерного полимерного объекта произвольной формы из фотополимеризующейся композиции. Для этого создается математическая модель объекта, разделенного на слои заданной толщины. На следующем этапе в емкость, заполненную композицией, помещается платформа, над которой остается слой композиции, соответствующий толщине первого слоя математической модели. Затем изображение перво-

го слоя сканируется лучом лазера по поверхности слоя фотополимеризующейся композиции, в результате чего происходит отверждение облученных участков слоя композиции на всю толщину слоя. Далее платформа опускается в композицию на толщину второго слоя и облучается сканирующим лучом в соответствии с профилем второго слоя модели и так далее. При нанесении нового слоя фотополимеризующейся композиции важную роль играет ее вязкость. В большинстве случаев для уменьшения вязкости требуется введение инертных добавок или растворителей. Время создания одного слоя зависит от скорости сканирования лучом и от размера печатаемой области. В классическом варианте технологии SLA полимеризацию инициируют излучением УФ-лазера. Альтернативой может служить инициирование видимым светом [78, 79]. Замена ультрафиолета видимым светом позволяет осуществлять полимеризацию на большей толщине [80] и избежать разрушения компонентов композиции [81]. Кроме того, использование видимого света дает возможность исключить повреждение инкапсулированных клеток УФ-излучением. Поиск менее цитотоксичных фотоинициаторов в сочетании с более биосовместимыми материалами для SLA остается актуальным [82, 83]. Механические свойства получаемых имплантатов можно регулировать, изменяя степень полимеризации за счет дозы облучения или концентрации фотоинициатора либо варьируя природу исходного светочувствительного материала (мономера, олигомера или полимера). Вертикальное разрешение (толщина слоя) зависит от дозы облучения, а также от глубины проникновения света, которой можно управлять путем добавления в светочувствительный материал различного рода поглотителей инициирующего излучения. Метод SLA обеспечивает самое высокое разрешение (10–50 мкм по z -координате) среди всех методов аддитивных технологий. Для создания малых объектов с разрешением на уровне одного микрона необходимо использовать нанолитографию [84]. Практическое применение SLA ограничено светочувствительными материалами, а также тем, что растворители и фотоинициаторы могут вносить цитотоксические остатки. Тем не менее технология является хорошо отработанной и весьма популярной благодаря высокой производительности метода и относительно низкой стоимости производства.

Проекторная стереолитография (Digital light processing – DLP) похожа на SLA тем, что для получения трехмерного имплантата оба метода используют свет для послойного селективного отверждения фотополимеризующейся композиции. Однако здесь происходит экспонирование

излучением, проходящим через компьютерную маску (используется проекционный аппарат) сразу всего слоя композиции, а не сканированием лазерного луча, как в SLA. Информация о каждом слое формируемого объекта представлена в виде набора цифровых черно-белых изображений, которые проецируются с помощью цифрового микрозеркального устройства (DMD) [85]. Это позволяет достигнуть разрешения в горизонтальной плоскости ~50 мкм в зависимости от проекционной системы и количества пикселей DMD, а разрешение по вертикали до 25 мкм. Источниками света могут служить как классические лампы, так и светоизлучающие диоды (LED), что позволяет покрывать диапазон длины волн от УФ до видимого. Основным преимуществом DLP (наряду с удешевлением установки) является высокая скорость получения имплантата (за каждое экспонирование формируется новый слой).

С использованием видимого света методом DLP из композиции поли- ϵ -капролактон диакрилат–полиэтиленгликоль диакрилат с добавлением хитозана синтезированы пористые полимерные скаффолды [86]. Культивирование клеток *in vitro* показало способность хитозана регулировать гидрофобные свойства и тем самым улучшать адгезию и дифференциацию клеток. В недавнем исследовании методом DLP из композиций на основе серии различных полиуретана-крилатов были напечатаны с высоким разрешением пористые персонифицированные скаффолды с регулируемыми механическими свойствами и способностью к разложению [87]. Авторам удалось подобрать состав композиции, отверждение которой позволяет получать имплантат со свойствами, аналогичными свойствам хряща. Методом DLP на основе метакрилатированного полилактида синтезированы пористые трехмерные скаффолды со средним размером пор 600 мкм и пористостью 70% [88]. Образец имел максимальную прочность на сжатие 2.2 Мпа и показал отсутствие цитотоксичности и биосовместимость по результатам исследования методом МТТ (колориметрический тест для оценки метаболической активности клеток).

Моделирование методом послойного наплавления (Fused deposition modeling – FDM). Метод послойного наплавления, запатентованный в 1992 году S.S. Stump [89], можно назвать одной из первых аддитивных технологий. Для создания трехмерных объектов используется термопластичная полимерная нить, которая расплавляется, выдавливается через нагретое сопло и осаждается согласно заданной компьютерной модели на рабочую платформу. Сопло, камера и рабочая платформа могут нагреваться независимо друг от друга. Метод позволяет сформировать трехмер-

ную структуру произвольной формы без выступов. Объекты с выступами получают с помощью опорных структур, которые затем удаляют. Разрешение FDM составляет ~100 мкм и зависит от диаметра сопла, которое подбирается, исходя из реологических свойств используемой нити. На характеристики формируемого трехмерного объекта влияет не только диаметр сопла, но и скорость экструзии [90]. Направление и угол осаждения, толщина слоя и технология подготовки нити существенно влияют на механические свойства формируемой трехмерной структуры [91]. Объединение различных исходных материалов в одну структуру может быть осуществлено посредством систем с несколькими соплами. Для изделий медицинского назначения в качестве термопласта в FDM чаще всего используются биоразлагаемые полимеры – PCL [91] и PLGA, а также неразлагаемые полимеры, например ударопрочный полистирол [92]. В недавней работе [93] на основе выделяемых из биомассы материалов (5-гидроксиметилфурфурол и этиленгликоль), синтезирован полиэтилен-2,5-фурандикарбоксилат. Показаны преимущества применения этого полимера при печати методом FDM – оптимальная адгезия, термопластичность, отсутствие расслоения и низкая термоусадка. К недостаткам метода FDM следует отнести низкую шероховатость поверхности формируемого объекта и необходимость нагревания для плавления полимера, что может разрушить внесенные биоактивные материалы. Для получения методом FDM пористых полимерных имплантатов, инкапсулированных биоактивными молекулами, используют два подхода – либо покрывают объект биоактивным материалом, либо снижают до приемлемых значений температуру обработки и (или) давление экструзии. Однако метод FDM широко распространен для получения трехмерных скаффолдов, поскольку на рынке представлен богатый выбор относительно недорогих 3D-принтеров такого типа.

Экструзионная биопечать (Extrusion bioprinting). Метод экструзионной биопечати аналогичен FDM, однако, заключается в осаждении не готового полимера, а текучей матрицы (биочернила), содержащей необходимые биомолекулы и клетки, которая далее подвергается отверждению под действием температуры или облучения [94]. Экструзионный биопринтер производит печать на основе CAD-модели, а экструзия материала происходит непрерывно. В результате сразу удается получить биоактивную трехмерную структуру требуемой геометрии. Уменьшение временного интервала между экструдированием и отверждением под действием температуры или облучения приводит к более высокой точности печати и увеличению прочности объекта. Для метода экстру-

зионной биопечати важно оптимизировать вязкоупругие свойства биочернил во время экструзии и механическую стабильность формируемой структуры после экструзии. При этом необходимо учитывать, что после получения имплантата инкапсулированные биологические вещества могут значительно различаться по активности в зависимости от давления экструзии, напряжения сдвига и размера сопла. Самым большим преимуществом экструзионной биопечати является возможность печати имплантатов, содержащих биологически активные вещества, включая факторы роста, белки, лекарственные препараты и даже клетки. В настоящее время технология хорошо отработана и предлагает широкий выбор коммерчески доступных экструзионных биопринтеров и биочернил, которые могут быть адаптированы под различные задачи [95–97]. Однако низкая точность печати ограничивает применение экструзионной биопечати в тканевой инженерии.

Струйная печать (Inkjet printing). В этом методе капли биочернил распыляются с помощью теплового [98] или пьезоэлектрического [99] воздействия по заданному алгоритму. Далее нанесенные материалы отверждаются методом УФ-облучения [100], химической или ионной сшивки. Преимущества струйных термопринтеров состоят в высокой скорости печати, низкой стоимости и широкой доступности. Однако при печати существует риск термического и механического воздействия на клетки. Также серьезными ограничениями термопринтеров в трехмерной биопечати считаются неоднородный размер капель и частое засорение сопла. Достоинства струйных принтеров с пьезоэлектрическим кристаллом состоят в возможности получения одинаковых капель требуемого размера и в отсутствии воздействия на клетки тепла и давления. Струйная печать позволяет наносить чернила с очень высокой скоростью (10^4 капель в секунду) [101] и имеет широкий диапазон пространственного разрешения (50 мкм) [94]. Несмотря на то что метод струйной печати дает возможность вводить клетки, их концентрация должна быть тщательно подобрана. Низкая концентрация клеток облегчает образование капель и предотвращает засорение сопла, а высокая концентрация может ингибировать процесс сшивки. Возможность модификации имеющихся в продаже струйных принтеров для трехмерной биопечати делает этот метод привлекательным. Биочернилами для струйной печати может служить большой набор материалов (мет)акрилового ряда [100]. Методом струйной печати был изготовлен пористый имплантат на основе полиэтиленгликоль диметакрилата с инкапсулированными человеческими хондроцитами [100]. Модуль сжатия у напечатанного имплантата был близок к

таковому у нативного суставного хряща человека. Методом струйной печати на основе чернил желатинметакрилат–хитозан–глицерилфитат получены трехмерные пористые материалы, перспективные для регенерации мягких тканей [102]. При отверждении чернил ультрафиолетовым излучением достигнуто разрешение 150 мкм. Эксперименты *in vitro* с использованием фибробластов продемонстрировали хорошую адгезию, дифференцировку и пролиферацию клеток на этих матрицах.

ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Выбор полимерного материала зависит от требуемых характеристик пористого имплантата, подбираемых под конкретную задачу, а также от методов получения. Развитие синтетических подходов привело к созданию биоконпозитов и гибридных биоматериалов, что делает возможной точную настройку широкого спектра свойств, таких как биосовместимость, биоразлагаемость, механическая жесткость, структурная прочность, цитотоксичность и биоактивность. Все полимеры, используемые для создания пористых имплантатов, можно разделить на биоматериалы природного происхождения и синтетические. К первой группе относятся коллаген, альгинат, хитозан, шелк, гиалуроновая кислота, подробно описанные в работе [103]. Данные материалы получают из естественного внеклеточного матрикса, поэтому они обладают свойствами, очень близкими к свойствам естественных тканей. Вторую группу составляют полимолочная кислота, полиэфирэфиркетон, поли-ε-капролактон, полипропиленфумарат, полилактид-со-гликолид, тройной сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (ABS); некоторые из них далее будут рассмотрены более подробно. Отдельно разобраны фоточувствительные материалы, применяемые в SLA- и DLP-технологиях.

Полимолочная кислота

Полимолочная кислота (PLA) – биоразлагаемый, биосовместимый и нетоксичный полиэфир, широко используемый для получения пористых полимерных скаффолдов методами SLS [104, 105], FDM [106–109] и с помощью воздействия света [110–113]. В последнем случае PLA предварительно метакрилируют. К достоинствам PLA следует отнести возобновляемость сырья и простоту обработки, а также низкий коэффициент расширения, что позволяет достигать отличного контроля формы в FDM. В зависимости от метода, возможно получение скаффолдов с различным размером пор – от 20 мкм для двухфотонной фотополимеризации [110], до 100 мкм и 1 мм для FDM [106] и

SLA [111] соответственно. Полимолочная кислота находит применение в инженерии костной ткани [114], поскольку имеет самую высокую механическую прочность среди всех биоразлагаемых полимеров (модуль упругости 3–4 ГПа, предел прочности при растяжении 50–70 МПа) [104]. Однако высокая хрупкость и меньшая прочность на сжатие по сравнению с натуральной костью остаются серьезными ограничениями для использования данного материала. Влияние указанных недостатков пытаются свести к минимуму за счет смешивания PLA с другими материалами (PCL, PGA) [115]. Улучшения механических свойств, а также улучшения адгезии и пролиферации клеток на таких образцах можно достичь путем введения частиц другого материала, например шелка [116], HA или оксида графена [107–109].

Полиэфирэфиркетон

Полиэфирэфиркетон (PEEK) – биоинертный термопласт [117] с высокой химической стойкостью и большим временем биоразложения [118]. Вследствие довольно высокой температуры плавления PEEK (343°C) пористые полимерные имплантаты из него получают по технологиям SLS [119] и FDM [117, 120]. Экструзионные методы требуют точного контроля температуры сопла, камеры и рабочей платформы, которые сильно влияют на свойства получаемого объекта [121]. Благодаря комплексу свойств (биосовместимость, низкая теплопроводность, эластичность, прочность) [122], близких к таковым для костной ткани, PEEK используется для ее замещения [123]. К основным недостаткам PEEK относят высокую стоимость производства полимера по сравнению с другими термопластами и низкую биоактивность. Для увеличения биоактивности в PEEK вводят различные добавки. Полученные методом SLS имплантаты из PEEK с трикальций-фосфатом и PLA имеют улучшенные показатели адгезии, пролиферации и дифференцировки остеобластов [119]. Сульфированный пористый PEEK, загруженный системой хлорогеновая кислота–привитой пептид, имел повышенный уровень пролиферации и дифференцировки остеобластов, а также обладал высокой антибактериальной активностью в отношении грамотрицательных и грамположительных бактерий [124]. Метод FDM позволяет оптимизировать механические свойства (прочность на растяжение, сжатие и изгиб) [125] имплантата за счет теплового градиента во время печати [121] или путем изменения толщины формируемого слоя [126].

Поли-ε-капролактон

Поли-ε-капролактон является биоразлагаемым, биосовместимым, нецитотоксичным поли-

мером, одобренным американским управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов FDA [127]. Благодаря отлично подходящим для экструзионных методов реологическим свойствам расплава (актуально для FDM), низкой температуре плавления (60°C) и относительно невысокой стоимости PCL широко применяется для создания пористых полимерных имплантатов методами SLS [73], FDM [128], экструзионной биопечати [129], а также SLA [130], DLP [131] и, после предварительного метакрилирования, двухфотонной фотополимеризации [127]. Поли-ε-капролактон имплантаты, полученные с помощью SLS, обладают механическими свойствами, подходящими для инженерии костной и хрящевой ткани [70, 73]. Введение трикальцийфосфата [132, 133] и HA [134] дает возможность гибко изменять свойства объекта. Метод FDM также позволяет использовать различные добавки для улучшения свойств пористых имплантатов: PLA [135], целлюлозу [136], полиуретаны [137]. Техника SLS предоставляет возможность получать пористые имплантаты из PCL со свойствами, аналогичными свойствам кости человека [74]. Использование смеси PCL с альгинатом в рамках технологии FDM позволяет улучшить смачивание и водопоглощение, увеличить эффективность посева и адгезию клеток, жизнеспособность остеобластов [138, 139]. На основе метакрилизованного PCL методом SLA удалось получить трехмерные объекты с размером пор порядка 500 мкм [140].

Полипропиленфумарат

Полипропиленфумарат (PPF) представляет собой ненасыщенный линейный полиэфир, удовлетворяющий ряду медицинских требований, включая биосовместимость, механическую прочность, остеокондуктивность и стерилизуемость [141, 142]. Методом свободнорадикальной полимеризации PPF может быть сшит по двойным связям в основной цепи с (мет)акриловыми мономерами [142, 143], N-винилпирролидоном [144], диэтилфумаратом [141]. Последний наиболее часто применяется для снижения вязкости полимеризующейся смеси. Преимуществом композиций на основе PPF является низкая температура сшивки (40–55°C) [145]. Пористые полимерные имплантаты на основе PPF изготавливают как классическими методами (выщелачивание соли [146, 147], электроспиннинг [148]), так и с помощью аддитивных технологий (FDM [149], SLA [150–154], DLP [155, 156]). Аддитивные технологии открыли новые возможности для терапевтического применения материалов на основе PPF [157]. В методе FDM диаметр получаемого волокна и размер пор имплантата зависят от концен-

трации PPF, давления и скорости печати [149]. Гидролиз сложноэфирных связей PPF в организме приводит к разложению полимера на фумаровую кислоту (компонент цикла Кребса) и пропиленгликоль (пищевую добавку) [158]. Время деградации зависит от молекулярной массы основной цепи, типа сшивающего агента и плотности сшивки [141, 143]. В отличие от других материалов, которые разлагаются слишком быстро или слишком медленно, деградация PPF происходит за период времени, сопоставимый со сроками восстановления и ремоделирования кости [159]. Высокие прочностные характеристики PPF делают материалы на его основе перспективными для инженерии костной ткани [160]. Механические свойства имплантатов из PPF могут быть улучшены за счет введения HA [161], трикальцийфосфата [145], нанопроволок TiO₂ [162], а также посредством изменения молекулярной массы [159] или плотности сшивки. Трехмерный скаффолд с размером пор 150 мкм на основе PPF был синтезирован методом микростереолитографии (μ-SLA) [163]. Иммобилизация на поверхности пор RGD-пептида позволила эффективно поддерживать начальную адгезию и пролиферацию хондроцитов человека, что может способствовать регенерации хрящевой ткани. Биоактивность имплантатов на основе PPF может быть увеличена за счет сополимеризации с полиэтиленгликолем [164], функционализации поверхности пептидами [150, 165], заполнения пор коллагеном и покрытия нейтрофином-3 [166].

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (СМОЛЫ) В СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Вещества (мономеры, олигомеры, полимеры), способные к сшивке под действием света, называют светочувствительными материалами или смолами. Класс светочувствительных биоматериалов, которые при отверждении дают широкий спектр соединений (от твердых термореактивных материалов до мягких гидрогелей), активно используют при создании пористых полимерных имплантатов методами SLA [167–169], DLP [170, 171] и μ-SLA [172]. При воздействии на смолы светового излучения происходит иницирование фотополимеризации, приводящей к формированию трехмерной полимерной сетки. Наиболее часто применяют (мет)акрилатные смолы (моно-, ди-, три-, тетра-, пента(мет)акрилаты) [167] или (мет)акрилированные полимеры, такие как (мет)акрилированный полиэтиленгликоль ди(мет)акрилаты (PEGDMA) [173], метакрилированный желатин (GelMA) [174], полиэфир уретанакрилаты [170], а также тиолены [171], полипропиленфумараты [156]. В недавних работах на основе про-

мышленно выпускаемых олигомерных диметакрилатов МДФ-2 [175] и ОКМ-2 [78] получены пористые полимерные скаффолды, характеризующиеся хорошей адгезией, пролиферацией и дифференцировкой мезенхимных стволовых клеток. За счет возможности оптимизации состава композиции, природы мономера и фотоинициатора, плотности формируемой сетки светочувствительные биоматериалы позволяют изготавливать пористый имплантат с требуемыми свойствами. В последнее время сформировался и развивается подход, основанный на отверждении светочувствительных материалов с использованием видимого света. В качестве фотоинициаторов применяют Eosin Y [79], смесь рутения с персульфатом натрия [176], а также хиноны, например карбоксилированный камфорхинон [177] и замещенный орто-хинон [78, 175]. По сравнению с УФ-излучением видимый свет обладает меньшей энергией, что позволяет безопасно вводить клетки и биологические вещества в смолу уже на стадии формирования пористого полимерного имплантата.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Замещение костной ткани

Кость является иерархически структурированной соединительной тканью, состоящей из неорганического (65%) и органического материала (25%), воды (10%). Неорганические и органические компоненты образуют четко ориентированную иерархическую структуру. Кость способна к самовосстановлению при переломе или при возникновении небольших дефектов [178]. Стволовые клетки из скелетной и сосудистой ткани образуют хрящевую мозоль, которая далее васкуляризируется. Однако кость не способна к самовосстановлению дефектов критического размера, и для их восстановления используют оперативное лечение с помощью аутологичных костных трансплантатов. Вместе с тем, доступность ауто-трансплантатов ограничена, а их применение требует дополнительных операций и увеличивает возможность осложнений и инфицирования. Регенерация костной ткани с использованием пористых полимерных имплантатов является привлекательной альтернативой для решения этой проблемы. При этом необходимо, чтобы материал имплантата имел хорошие механические свойства и сложную иерархическую структуру пор, а также был способен к васкуляризации.

Пористые имплантаты с порами размером от 70 до 200 мкм и пористостью от 85 до 96%, изготовленные из PLA методом электроспиннинга, показали хорошие результаты при костном заме-

щении на модели дефекта черепа кролика [179]. Проводящие пористые полимерные скаффолды представляют интерес в качестве кандидатов для улучшения пьезоэлектрических свойств костной ткани и для индукции усиленного остеогенеза при имплантации. На основе дисперсии поли-3,4-этилендиокситиофен-сульфонат полистирола методом сублимационной сушки получен высокопористый электропроводящий материал, который обладает высокой степенью взаимосвязанности пор со средним диаметром более 50 мкм, что обеспечивает инфильтрацию клеток и отложение матрикса в пустотах [180]. Обнаружена дифференцировка клеток-предшественников остеогенных клеток в положительно окрашенные остеокальцином остеобласты, делая данный материал перспективным для инженерии костной ткани. Представлен новый подход к созданию биоматериалов для индукции остеогенной дифференцировки стволовых клеток костного мозга (BMSC) [181]. Трехмерные пористые проводящие композитные скаффолды на основе нановолокон полилактид-полианилин имели хорошую цитосовместимость с BMSC и усиливали их остеогенную дифференцировку, что увеличивало уровни экспрессии щелочной фосфатазы, остеокальцина, а также минерализацию BMSC. В своей работе Н.Т. Liao с сотрудниками [182] получили макропористые криогели на основе желатина. На модели восстановления дефектов свода черепа у кроликов показано эффективное образование костной ткани. Для нескольких пациентов были разработаны персонализированные черепно-лицевые пористые имплантаты на основе композиции бисфенол-А-глицидил метакрилат-триэтиленгликоль диметакрилат с добавлением биоактивного стекла, отверждаемой видимым светом (длина волны 468 нм) [183]. При этом за четыре года в группе из 12 пациентов ни один из имплантатов не был удален, проблемы с кожей или инфекциями не выявлены.

Кардиология

Инфаркт миокарда (закупорка одного или нескольких кровеносных сосудов) снижает обеспечение сердечной мышцы питательными веществами и кислородом, а также приводит к нарушению электрической функции сердечно-сосудистой системы (аритмия). В результате инфаркта миокарда происходит уменьшение эффективности сократительной способности сердца. При этом миокард взрослого человека не способен к эффективной регенерации. Для решения данной проблемы тканевая инженерия предлагает полимерные имплантаты с культивированными кардиомиоцитами, называемые сердечным пластырем, которые могут быть имплантированы

в поврежденную область. Решающее значение для эффективной работы такого имплантата имеет электромеханическое соединение миоцитов для их синхронного ответа на сигналы электрической стимуляции.

Электроактивные полимерные скаффолды с системой открытых и связанных пор с размером от нескольких единиц до 150 мкм получены на основе смеси PCL и полиуретана, содержащего пентамер анилина [184]. Образцы имели модуль сжатия и прочность на разрыв 4.1 и 1.3 МПа соответственно. Материал изготавливали по методике вымывания порообразующих веществ — полиэтиленгликоля и поваренной соли. Было показано, что он обладает механическими и химическими свойствами, способствующими адгезии и росту неонатальных кардиомиоцитов, оказывая влияние на экспрессию кардиогенов, участвующих в сокращении и расслаблении мышц (тропонин-Т) и выравнивании цитоскелета (актинин-4). Эти результаты подчеркивают потенциал данного материала как электроактивного компонента для индукции пролиферации кардиомиоцитов и восстановления поврежденной ткани сердца. Так, L. R. Madden с сотрудниками [185] получили гидрогель сополимера 2-гидроксиэтилметакрилата с метакриловой кислотой со структурой пор, обеспечивающей интеграцию сердечной ткани. Имплантат содержал параллельные каналы для размещения кардиомиоцитов, а также сферические поры микронного размера, которые усиливают ангиогенез и уменьшают рубцевание. Каркасы с модифицированной поверхностью засеивали кардиомиоцитами ES-клеток человека и культивировали *in vitro*. Засеянные кардиомиоциты выжили и пролиферировали в течение двух недель. Кардиальная имплантация бесклеточных каркасов с размером пор 30–40 мкм привела к ангиогенезу и снижению фиброзного ответа.

Восстановление нервных тканей

Анатомически нервную систему человека принято разделять на центральную нервную систему (ЦНС) и периферическую нервную систему (ПНС), две нейронные сети, которые согласованно функционируют и отвечают за ощущения и реакцию на внешние раздражители. ЦНС образована головным и спинным мозгом, а ПНС представлена нервными узлами, окончаниями и непосредственно нервами, распределенными по всему телу. Способность к регенерации у клеток нервной системы очень незначительна [186, 187]. Статической межфазной полимеризацией 3,4-этилендиоксифена на поверхности пор полимера хитозан–желатин получены проводящие пористые полимерные скаффолды [188]. Наличие наноча-

стиц поли-3,4-этилендиоксифена повысило электропроводность, гидрофильность, механические характеристики и термическую стабильность материала, понизило его водопоглощение и биоразложение, а также усилило рост клеточных нейритов. Это первый пример изготовления проводящего пористого скаффолда поли-3,4-этилендиоксифен–хитозан–желатин методом межфазной полимеризации *in situ*. Такой подход может быть перспективным для инженерии нервной ткани. Продемонстрирована перспективность использования проводящих пористых полимерных материалов в тканевой инженерии для восстановления нейронов или других тканей [189].

Сосудистые имплантаты

Кровеносная система человека, состоящая из артерий, вен и капилляров, обеспечивает газообмен и доставку питательных веществ, а также удаление продуктов жизнедеятельности для всех клеток организма. Образование новых кровеносных сосудов в органе или ткани — ангиогенез в спокойном состоянии в организме происходит с умеренной интенсивностью, а при повреждении — активизируется. В организме кровеносные сосуды объединены в сосудистую сеть, их диаметр изменяется от 2 см для крупных артерий до нескольких микрон для капилляров. Оптимальная технология изготовления сосудистого имплантата зависит от требуемого размера сосуда. L. Shao с сотрудниками [190] разработали новый метод коаксиальной биопечати для получения пористых микроволокон метакрилированной желатины, инкапсулированных в альгинате кальция. Показано, что из таких микроволокон может быть сформирована ткань, содержащая эндотелиальные клетки пупочной вены человека. В структуре этой ткани клетки постепенно мигрируют и соединяются, образуя подобие кровеносного сосуда. Методом мультиэлектроспиннинга из волокон двух типов (PLA снаружи и фиброина шелка внутри) изготовлен перспективный трубчатый имплантат с длиной 40.0 мм и внутренним диаметром 4.5 мм, обладающий пористостью 82% и прочностью на разрыв 2.2 МПа [191]. Установлено, что после культивирования на материале мышечные фибробласты и эндотелиальные клетки пупочной вены человека обладают хорошей адгезией и пролиферацией и со временем образуют непрерывный монослой. Через три месяца после имплантации под кожу такие скаффолды могли способствовать формированию сосудистой сети. Трехмерные трубчатые скаффолды малого диаметра с контролируемой ориентацией нановолокон, полученные методом электроспиннинга, потенциально могут использоваться в качестве сосудистых имплантатов.

Замещение хрящевой ткани

Хрящ — эластичная соединительная ткань, формирующаяся на ранних стадиях эмбрионального развития, которая сохраняется в некоторых частях зрелого скелета. Он присутствует в организме в трех формах: эластичной, волокнистой и суставной, каждая из которых имеет различные свойства и функции. Вследствие отсутствия сосудов и низкой концентрации клеток все три типа хряща неспособны к самовосстановлению или регенерации в функциональную ткань. J. Kundu с сотрудниками [192] напечатали методом FDM пористую PCL-структуру с инкапсулированными в альгинат хондроцитами и показали *in vivo*, что в ней происходит образование хряща. Методом FDM из PCL изготовлена модель ушной раковины с размером пор порядка 200 мкм [193]. С помощью загруженной клетками гидрогеля был индуцирован эффективный хондрогенез. Получены эластичные и биоразлагаемые наночастицы полиуретана, которые в виде водной дисперсии были применены для создания хрящевого имплантата методом FDM [194, 195]. Эти материалы имели механические свойства, близкие к таковым у нативного хряща, а также способствовали хондрогенезу как *in vitro*, так и *in vivo*. На 3D-принтере оригинальной конструкции, позволяющем одновременно наносить несколько различных материалов, с использованием загруженного хондроцитами гидрогеля, термопласта PCL и Pluronic F-127 удалось создать хрящевой имплантат ушной раковины [196]. Было показано, что после пяти недель культивирования в ростовой среде происходит образование нового хрящевого матрикса. Данный процесс протекал благодаря наличию микроканалов (пор) за счет диффузии питательных веществ и кислорода. Результаты гистологического исследования, проведенного после эксперимента *in vivo*, также продемонстрировали образование новой хрящевой ткани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Запрос современного общества на улучшение качества и увеличение продолжительности жизни стимулирует исследователей на совершенствование существующих и поиск новых подходов к созданию эффективных персонализированных имплантатов. В течение последних десяти лет методы получения пористых, в том числе полимерных, материалов для медицины переживают бурный рост, в значительной мере связанный с активным развитием аддитивных технологий. Благодаря использованию компьютерных технологий, обеспечивающих высокое разрешение печати, а также разработке современных полимерных материалов и новых методов биофункци-

онализации удается подойти к созданию персонализированных имплантатов, приближающихся по свойствам к нативным тканям. Вместе с тем, потенциал применения существующих методов получения пористых полимерных имплантатов реализован не полностью. Для его реализации необходимо решить множество задач, таких как увеличение механической прочности, создание градиента пористой структуры, повышение биологической активности, обеспечение активной микроциркуляции тканевой жидкости по системе взаимосвязанных пор, увеличение эффективности иммобилизации сигнальных молекул на поверхности пор полимерных имплантатов. Кроме того, необходимо найти пути увеличения скорости и снижения стоимости их производства. По мере развития технологий пористые полимеры могут стать ключевыми материалами при создании эффективных имплантатов для клинического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-13-50489.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tarchala M., Engel V., Barralet J., Harvey E.J. // *Injury*. 2018. V. 49. № 3. P. 523.
2. Yan Y., Chen H., Zhang H., Guo C., Yang K., Chen K., Cheng R., Qian N., Sandler N., Zhang Y.S., Shen H., Qi J., Cui W., Deng L. // *Biomaterials*. 2019. V. 190–191. P. 97.
3. Kuznetsova D., Timashev P., Bagratashvili V., Zagaynova E. // *Medical Technologies in Medicine/Sovremennye Tehnologii v Medicine*. 2014. V. 6. № 4. P. 1.
4. Korzhikov V., Vlakh E., Tennikova T. // *Polymer Science A*. 2012. V. 54. № 8. P. 585.
5. Phani K., Sanyal D. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 490. № 1–2. P. 305.
6. Ramakrishnan N., Arunachalam V. // *J. Mater. Sci*. 1990. V. 25. № 9. P. 3930.
7. Cox T.R., Erler J.T. // *Dis. Model. Mech*. 2011. V. 4. № 2. P. 165.
8. Discher D.E., Mooney D.J., Zandstra P.W. // *Science*. 2009. V. 324. № 5935. P. 1673.
9. Discher D. // *APS*. 2010. V. 2010. P. Q7.003.
10. Li L., Eyckmans J., Chen C.S. // *Nat. Mater*. 2017. V. 16. № 12. P. 1164.
11. Jansen K.A., Donato D.M., Balcioglu H.E., Schmidt T., Danen E.H., Koenderink G.H. // *BBA-Mol Cell Res*. 2015. V. 1853. № 11. P. 3043.
12. Guarino V., Causa F., Ambrosio L. // *J. Appl. Biomater. Biom*. 2007. V. 5. № 3. P. 149.
13. Drozdov A.D., de Claville Christiansen J. // *J. Appl. Polym. Sci*. 2020. V. 137. № 10. P. 48449.

14. Huang L., Huang J., Shao H., Hu X., Cao C., Fan S., Song L., Zhang Y. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2019. V. 94. P. 179.
15. Bittner S.M., Smith B.T., Diaz-Gomez L., Hudgins C.D., Melchiorri A.J., Scott D.W., Fisher J.P., Mikos A.G. // *Acta Biomater.* 2019. V. 90. P. 37.
16. Liao C., Wuethrich A., Trau M. // *Appl. Mater. Today*. 2020. V. 19. P. 100635.
17. Liu G., Petrosko S.H., Zheng Z., Mirkin C.A. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 13. P. 6009.
18. Gentile F., Tirinato L., Battista E., Causa F., Liberale C., di Fabrizio E.M., Decuzzi P. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. № 28. P. 7205.
19. Chen W., Sun Y., Fu J. // *Small*. 2013. V. 9. № 1. P. 81.
20. McNamara L.E., Sjöström T., Seunarine K., Meek R.D., Su B., Dalby M.J. // *J. Tissue Eng.* 2014. V. 5. P. 2041731414536177.
21. Accardo A., Shalabaeva V., La Rocca R. // *MRS Commun.* 2017. V. 8. № 1. P. 35.
22. Liu X., Won Y., Ma P.X. // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2005. V. 74A. № 1. P. 84.
23. Guillaume O., Garric X., Lavigne J.-P., Van Den Berghe H., Coudane J. // *J. Control. Release*. 2012. V. 162. № 3. P. 492.
24. Eğri S., Eczacıoğlu N. // *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.* 2017. V. 45. № 2. P. 321.
25. Visscher L.E., Dang H.P., Knackstedt M.A., Huttmacher D.W., Tran P.A. // *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. V. 87. P. 78.
26. Zhang J., Li J., Jia G., Jiang Y., Liu Q., Yang X., Pan S. // *RSC Adv*. 2017. V. 7. № 89. P. 56732.
27. Averianov I.V., Korzhikov V.A., Tennikova T.B. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 4. P. 336.
28. Korzhikov-Vlakh V., Averianov I., Sinitsyna E., Nashchekina Y., Polyakov D., Guryanov I., Lavrentieva A., Raddatz L., Korzhikova-Vlakh E., Scheper T. // *Polymers*. 2018. V. 10. № 12. P. 1299.
29. Hu S., Cai X., Qu X., Yu B., Yan C., Yang J., Li F., Zheng Y., Shi X. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2019. V. 123. P. 1320.
30. Штильман М.И., Подкорытова А.В., Немцев С.В., Кряжев В.Н. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.
31. VI – Regenerative Medicine // *Definitions of Biomaterials for the Twenty-First Century* / Eds. by D. Williams, X. Zhang. Elsevier: 2019.
32. Garreta E., Oriá R., Tarantino C., Pla-Roca M., Prado P., Fernández-Avilés F., Campistol J.M., Samitier J., Montserrat N. // *Mater. Today*. 2017. V. 20. № 4. P. 166.
33. Nguyen A.K., Narayan R.J. // *Mater. Today*. 2017. V. 20. № 6. P. 314.
34. Севастьянов В.И., Василец С.Л., Перова Н.В. Биосовместимые материалы. М.: Медицинское информационное агентство, 2016.
35. Huang R., Zhu X., Zhao T., Wan A. // *Mater. Res. Express*. 2014. V. 1. № 4. P. 045403.
36. Intranuovo F., Gristina R., Brun F., Mohammadi S., Cecccone G., Sardella E., Rossi F., Tromba G., Favia P. // *Plasma Proc. Polym.* 2014. V. 11. № 2. P. 184.
37. Sum Chow K., Khor E., Chwee Aun Wan A. // *J. Polym. Res.* 2001. V. 8. № 1. P. 27.
38. Hu C., Tercero C., Ikeda S., Nakajima M., Tajima H., Shen Y., Fukuda T., Arai F. // *J. Biosci. Bioeng.* 2013. V. 116. № 1. P. 126.
39. Thadavirul N., Pavasant P., Supaphol P. // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2014. V. 102. № 10. P. 3379.
40. Rakovsky A., Gotman I., Rabkin E., Gutmanas E.Y. // *J. Mech. Behav. Biomed.* 2014. V. 32. P. 89.
41. Lee S.H., Kim B.S., Kim S.H., Choi S.W., Jeong S.I., Kwon I.K., Kang S.W., Nikolovski J., Mooney D.J., Han Y.K. // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2003. V. 66. № 1. P. 29.
42. Misra S.K., Ansari T.I., Valappil S.P., Mohn D., Philip S.E., Stark W.J., Roy I., Knowles J.C., Salih V., Boccaccini A.R. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. № 10. P. 2806.
43. Kosowska K., Henczka M. // *Chem. Proc. Eng.-Inz.* 2017. V. 38. № 4. P. 1.
44. Kuang T., Chen F., Chang L., Zhao Y., Fu D., Gong X., Peng X. // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 307. P. 1017.
45. Evlashin S., Dyakonov P., Tarkhov M., Dagesyan S., Rodionov S., Shpichka A., Kostenko M., Konev S., Sergeichev I., Timashev P. // *Materials*. 2019. V. 12. № 18. P. 2991.
46. Tejada-Alejandre R., Lara-Padilla H., Mendoza-Buenrostro C., Rodriguez C.A., Dean D. // *Procedia CIRP*. 2017. V. 65. P. 207.
47. Gao Y., Yi T., Shinoka T., Lee Y.U., Reneker D.H., Breuer C.K., Becker M.L. // *Adv. Healthc. Mater.* 2016. V. 5. № 18. P. 2427.
48. Dong R.-H., Jia Y.-X., Qin C.-C., Zhan L., Yan X., Cui L., Zhou Y., Jiang X., Long Y.-Z. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 6. P. 3482.
49. Kumar A., Mishra R., Reinwald Y., Bhat S. // *Mater. Today*. 2010. V. 13. № 11. P. 42.
50. Hendriks J., Riesle J., van Blitterswijk C.A. // *J. Tissue Eng. Regen. M.* 2007. V. 1. № 3. P. 170.
51. Bölgen N., Korkusuz P., Vargel İ., Kılıç E., Güzel E., Çavuşoğlu T., Uçkan D., Pişkin E. // *Artif. Cells. Nanomed. Biotechnol.* 2014. V. 42. № 1. P. 70.
52. Van Rie J., Declercq H., Van Hoorick J., Dierick M., Van Hoorebeke L., Cornelissen R., Thienpont H., Dubruel P., Van Vlierberghe S. // *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 2015. V. 26. № 3. P. 123.
53. Grenier J., Duval H., Barou F., Lv P., David B., Letourneur D. // *Acta Biomater.* 2019. V. 94. P. 195.
54. Shahbazarab Z., Teimouri A., Chermahini A.N., Azadi M. // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V. 108. P. 1017.
55. Chen L., Wu Z., Zhou Y., Li L., Wang Y., Wang Z., Chen Y., Zhang P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. № 37. P. 45271.

56. *Boffito M., Sartori S., Ciardelli G.* // Polym. Int. 2014. V. 63. № 1. P. 2.
57. *Jack K.S., Velayudhan S., Luckman P., Trau M., Grøndahl L., Cooper-White J.* // Acta Biomater. 2009. V. 5. № 7. P. 2657.
58. *Wei G., Ma P.X.* // Biomaterials. 2004. V. 25. № 19. P. 4749.
59. *Chen S., Zhao X., Du C.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 303.
60. *Groll J., Boland T., Blunk T., Burdick J.A., Cho D.-W., Dalton P.D., Derby B., Forgacs G., Li Q., Mironov V.A., Moroni L., Nakamura M., Shu W., Takeuchi S., Vozzi G., Woodfield T.B.F., Xu T., Yoo J.J., Malda J.* // Biofabrication. 2016. V. 8. № 1. P. 013001.
61. *Khosravani M.R., Reinicke T.* // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100689.
62. *Mota C., Puppi D., Chiellini F., Chiellini E.* // J. Tissue Eng. Regen. M. 2015. V. 9. № 3. P. 174.
63. *Ligon S.C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 15. P. 10212.
64. *Mandrycky C., Wang Z., Kim K., Kim D.-H.* // Biotechnol. Adv. 2016. V. 34. № 4. P. 422.
65. *Lee S.J.J., Sachs E., Cima M.* // Rapid Prototyping J. 1995. V. 1. № 4. P. 24.
66. *Chia H.N., Wu B.M.* // Biofabrication. 2014. V. 7. № 1. P. 015002.
67. *Lee J.-Y., Choi B., Wu B., Lee M.* // Biofabrication. 2013. V. 5. № 4. P. 045003.
68. *Youssef A., Hollister S.J., Dalton P.D.* // Biofabrication. 2017. V. 9. № 1. P. 012002.
69. *Tsai K.-Y., Lin H.-Y., Chen Y.-W., Lin C.-Y., Hsu T.-T., Kao C.-T.* // Materials. 2017. V. 10. № 1. P. 65.
70. *Salmoria G., Hotza D., Klauss P., Kanis L., Roesler C.* // Adv. Mech. Eng. 2014. V. 6. P. 640496.
71. *Shirazi S.F.S., Gharehkhani S., Mehrali M., Yarmand H., Metselaar H.S.C., Kadri N.A., Osman N.A.A.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2015. V. 16. № 3. P. 033502.
72. *Du Y., Liu H., Yang Q., Wang S., Wang J., Ma J., Noh I., Mikos A.G., Zhang S.* // Biomaterials. 2017. V. 137. P. 37.
73. *Mazzoli A., Ferretti C., Gigante A., Salvolini E., Mattioli-Belmonte M.* // Rapid Prototyping J. 2015. V. 21. P. 386.
74. *Williams J.M., Adewunmi A., Schek R.M., Flanagan C.L., Krebsbach P.H., Feinberg S.E., Hollister S.J., Das S.* // Biomaterials. 2005. V. 26. № 23. P. 4817.
75. *Kanczler J.M., Mirmalek-Sani S.-H., Hanley N.A., Ivanov A.L., Barry J.J., Upton C., Shakesheff K.M., Howdle S.M., Antonov E.N., Bagratashvili V.N.* // Acta Biomater. 2009. V. 5. № 6. P. 2063.
76. *Kodama H.* // Rev. Sci. Instrum. 1981. V. 52. № 11. P. 1770.
77. *Hull C.W.* Pat. 4575330 USA. 1986.
78. *Yudin V.V., Kovylin R.S., Baten'kin M.A., Kulikova T.I., Aleynik D.Y., Egorikhina M.N., Rubtsova Y.P., Charykova I.N., Mlyavykh S.G., Chesnokov S.A., Fedushkin I.L.* // Polymer. 2020. V. 192. P. 122302.
79. *Wang Z., Abdulla R., Parker B., Samanipour R., Ghosh S., Kim K.* // Biofabrication. 2015. V. 7. № 4. P. 045009.
80. *Shurygina M.P., Zakharina M.Y., Baten'kin M.A., Kon- ev A.N., Shavyrin A.S., Chelnokov E.A., Shushunova N.Y., Arsenyev M.V., Chesnokov S.A., Abakumov G.A.* // Eur. Polym. J. 2020. V. 127. P. 109573.
81. *Chesnokov S.A., Kovylin R.S., Mamysheva O.G.N., Fukin G.K., Cherkasov V.K., Lyssenko K.A.* // J. Polym. Res. 2014. V. 21. № 5. P. 441.
82. *Thavornyutikarn B., Chantarapanich N., Sithiseripratip K., Thouas G.A., Chen Q.* // Prog. Biomater. 2014. V. 3. № 2. P. 61.
83. *Chartrain N.A., Williams C.B., Whittington A.R.* // Acta Biomater. 2018. V. 74. P. 90.
84. *Vaezi M., Seitz H., Yang S.* // Int. J. Adv. Manuf. Tech. 2013. V. 67. № 5–8. P. 1721.
85. *Sun C., Fang N., Wu D., Zhang X.* // Sensor Actuat. A. 2005. V. 121. № 1. P. 113.
86. *Cheng Y.-L., Chen F.* // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 81. P. 66.
87. *Chen H., Lee S.-Y., Lin Y.-M.* // Polymers. 2020. V. 12. № 7. P. 1500.
88. *Saed A.B., Behraves A.H., Hasannia S., Ardebili S.A.A., Akhouni B., Pourghayoumi M.* // J. Manuf. Proc. 2020. V. 56. P. 550.
89. *Crump S.S.* Pat. 5121329 USA. 1992.
90. *Madrid A.P.M., Vrech S.M., Sanchez M.A., Rodriguez A.P.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 100. P. 631.
91. *Patrício T., Domingos M., Gloria A., D'Amora U., Coelho J., Bártoło P.* // Rapid Prototyping J. 2014. V. 20. № 2. P. 145.
92. *Vargas-Alfredo N., Dorronsoro A., Cortajarena A.L., Rodríguez-Hernández J.* // ACS Appl. Mater. Int. 2017. V. 9. № 42. P. 37454.
93. *Kucherov F.A., Gordeev E.G., Kashin A.S., Ananikov V.P.* // Angewandte Chem. 2017. V. 129. № 50. P. 16147.
94. *Murphy S.V., Atala A.* // Nature Biotechnol. 2014. V. 32. № 8. P. 773.
95. *Park S.-H., Jung C.S., Min B.-H.* // Tissue Eng. Regen. Med. 2016. V. 13. № 6. P. 622. <https://doi.org/10.1007/s13770-016-0145-4>
96. *Liu J., Sun L., Xu W., Wang Q., Yu S., Sun J.* // Carbohyd. Polym. 2019. V. 207. P. 297.
97. *Derakhshanfar S., Mbeleck R., Xu K., Zhang X., Zhong W., Xing M.* // Bioactive Mater. 2018. V. 3. № 2. P. 144.
98. *Roth E.A., Xu T., Das M., Gregory C., Hickman J.J., Boland T.* // Biomaterials. 2004. V. 25. № 17. P. 3707.
99. *Markstedt K., Mantas A., Tournier I., Martínez Ávila H.C., Hagg D., Gatenholm P.* // Biomacromolecules. 2015. V. 16. № 5. P. 1489.
100. *Cui X., Breitenkamp K., Finn M., Lotz M., D'Lima D.D.* // Tissue Eng. A. 2012. V. 18. № 11–12. P. 1304.
101. *Demirci U., Montesano G.* // Lab on a Chip. 2007. V. 7. № 9. P. 1139.

102. *Mora-Boza A., Włodarczyk-Biegun M.K., del Campo A., Vázquez-Lasa B., San Román J.* // *Biomater. Sci.* 2020. V. 8. № 1. P. 506.
103. *Mobaraki M., Ghaffari M., Yazdanpanah A., Luo Y., Mills D.* // *Bioprinting.* 2020. V. 18. P. e00080.
104. *Gayer C., Ritter J., Bullemer M., Grom S., Jauer L., Meiners W., Pfister A., Reinauer F., Vučak M., Wissenbach K., Fischer H., Poprawe R., Schleifenbaum J.H.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. V. 101. P. 660.
105. *Woźna A.E., Junka A.F., Szymczyk A.* // *Acta Bioeng. Biomech.* 2018. V. 20. № 3. P. 1.
106. *Grémare A., Guduric V., Bareille R., Heroguez V., Latour S., L'Heureux N., Fricain J.-C., Catros S., Le Nihouannen D.* // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2018. V. 106. № 4. P. 887.
107. *Li Y., Liao C., Tjong S.C.* // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. № 4. P. 590.
108. *Wu J., Chen N., Bai F., Wang Q.* // *Polym. Comp.* 2018. V. 39. № S1. P. E508.
109. *Chen Q., Mangadlao J.D., Wallat J., De Leon A., Pokorski J.K., Advincula R.C.* // *ACS Appl. Mater. Int.* 2017. V. 9. № 4. P. 4015.
110. *Koroleva A., Gill A., Ortega I., Haycock J., Schlie S., Gittard S., Chichkov B., Claeysens F.* // *Biofabrication.* 2012. V. 4. № 2. P. 025005.
111. *Tanodekaew S., Channasanon S., Kaewkong P., Uppanap P.* // *Procedia Eng.* 2013. V. 59. P. 144.
112. *Melchels F.P.W., Feijen J., Grijpma D.W.* // *Biomaterials.* 2009. V. 30. № 23. P. 3801.
113. *Jansen J., Melchels F.P.W., Grijpma D.W., Feijen J.* // *Biomacromolecules.* 2009. V. 10. № 2. P. 214.
114. *Pawar P.R., Tekale U.S., Shisodia U.S., Totre T.J., Domb J.A.* // *Recent Pat. Regenerat. Med.* 2014. V. 4. № 1. P. 40.
115. *Saini P., Arora M., Kumar M.N.V.R.* // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2016. V. 107. P. 47.
116. *Yeon Y.K., Park H.S., Lee J.M., Lee J.S., Lee Y.J., Sultan M.T., Seo Y.B., Lee O.J., Kim S.H., Park C.H.* // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2018. V. 29. № 7–9. P. 894.
117. *Vaezi M., Yang S.* // *Virtual Phys. Prototyp.* 2015. V. 10. № 3. P. 123.
118. *Kurtz S.M., Devine J.N.* // *Biomaterials.* 2007. V. 28. № 32. P. 4845.
119. *Feng P., Wu P., Gao C., Yang Y., Guo W., Yang W., Shuai C.* // *Adv. Sci.* 2018. V. 5. № 6. P. 1700817.
120. *Deng X., Zeng Z., Peng B., Yan S., Ke W.* // *Materials.* 2018. V. 11. № 2. P. 216.
121. *Yang C., Tian X., Li D., Cao Y., Zhao F., Shi C.* // *J. Mater. Proc. Technol.* 2017. V. 248. P. 1.
122. *Wang H., Xu M., Zhang W., Kwok D.T., Jiang J., Wu Z., Chu P.K.* // *Biomaterials.* 2010. V. 31. № 32. P. 8181.
123. *Singh S., Prakash C., Ramakrishna S.* // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 114. P. 234.
124. *He X., Deng Y., Yu Y., Lyu H., Liao L.* // *Coll. Surf. B.* 2019. V. 181. P. 767.
125. *Arif M.F., Kumar S., Varadarajan K.M., Cantwell W.J.* // *Mater. Design.* 2018. V. 146. P. 249.
126. *Wu W., Geng P., Li G., Zhao D., Zhang H., Zhao J.* // *Materials.* 2015. V. 8. № 9. P. 5834.
127. *Thompson J.R., Worthington K.S., Green B.J., Mullin N.K., Jiao C., Kaalberg E.E., Wiley L.A., Han I.C., Russell S.R., Sohn E.H., Guymon C.A., Mullins R.F., Stone E.M., Tucker B.A.* // *Acta Biomater.* 2019. V. 94. P. 204.
128. *Zein I., Huttmacher D.W., Tan K.C., Teoh S.H.* // *Biomaterials.* 2002. V. 23. № 4. P. 1169.
129. *Domingos M., Chiellini F., Gloria A., Ambrosio L., Bartolo P., Chiellini E.* // *Rapid Prototyp. J.* 2012. V. 18. № 1. P. 56.
130. *Elomaa L., Teixeira S., Hakala R., Korhonen H., Grijpma D.W., Seppälä J.V.* // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 11. P. 3850.
131. *Green B.J., Worthington K.S., Thompson J.R., Bunn S.J., Rethwisch M., Kaalberg E.E., Jiao C., Wiley L.A., Mullins R.F., Stone E.M., Sohn E.H., Tucker B.A., Guymon C.A.* // *Biomacromolecules.* 2018. V. 19. № 9. P. 3682.
132. *Doyle H., Lohfeld S., McHugh P.* // *Medical Eng. Phys.* 2015. V. 37. № 8. P. 767.
133. *Liao H.-T., Lee M.-Y., Tsai W.-W., Wang H.-C., Lu W.-C.* // *J. Tissue Eng. Regenerat. Med.* 2016. V. 10. № 10. P. E337.
134. *Buyuksungur S., Endogan Tanir T., Buyuksungur A., Bektas E.I., Torun Kose G., Yucel D., Beyzadeoglu T., Cetinkaya E., Yenigun C., Tönük E., Hasirci V., Hasirci N.* // *Biomater. Sci.* 2017. V. 5. № 10. P. 2144.
135. *Albrecht L.D., Sawyer S.W., Soman P.* // *3D-Printing Additive Manufact.* 2016. V. 3. № 2. P. 106.
136. *Alemán-Domínguez M.E., Giusto E., Ortega Z., Tamaddon M., Benítez A.N., Liu C.* // *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2019. V. 107. № 3. P. 521.
137. *Haryńska A., Kucinska-Lipka J., Sulowska A., Gubanska I., Kostrzewa M., Janik H.* // *Materials.* 2019. V. 12. № 6. P. 887.
138. *Kim Y.B., Kim G.H.* // *ACS Combinatorial Sci.* 2015. V. 17. № 2. P. 87.
139. *Kim M.S., Kim G.* // *Carbohydr. Polym.* 2014. V. 114. P. 213.
140. *Elomaa L., Teixeira S., Hakala R., Korhonen H., Grijpma D.W., Seppälä J.V.* // *Acta Biomater.* 2011. V. 7. № 11. P. 3850.
141. *Yaszemski M.J., Payne R.G., Hayes W.C., Langer R., Mikos A.G.* // *Biomaterials.* 1996. V. 17. № 22. P. 2127.
142. *Temenoff J.S., Mikos A.G.* // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 23. P. 2405.
143. *He S., Timmer M.D., Yaszemski M.J., Yasko A.W., Engel P.S., Mikos A.G.* // *Polymer.* 2001. V. 42. № 3. P. 1251.
144. *Peter S.J., Kim P., Yasko A.W., Yaszemski M.J., Mikos A.G.* // *J. Biomed. Mater. Res.* 1999. V. 44. № 3. P. 314.
145. *Ma C., Ma Z., Yang F., Wang J., Liu C.* // *Biomed. Mater.* 2019. V. 14. № 4. P. 045002.

146. Fisher J.P., Vehof J.W.M., Dean D., van der Waerden J.P.C.M., Holland T.A., Mikos A.G., Jansen J.A. // *J. Biomed. Mater. Res.* 2002. V. 59. № 3. P. 547.
147. Fisher P.J., Holland T.A., Dean D., Engel P.S., Mikos A.G. // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2001. V. 12. № 6. P. 673.
148. Cicotte K.N., Hedberg-Dirk E.L., Dirk S.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. V. 117. № 4. P. 1984.
149. Trachtenberg J.E., Placone J.K., Smith B.T., Piard C.M., Santoro M., Scott D.W., Fisher J.P., Mikos A.G. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 10. P. 1771.
150. Lan P.X., Lee J.W., Seol Y.-J., Cho D.-W. // *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 2009. V. 20. № 1. P. 271.
151. Lee J.W., Kang K.S., Lee S.H., Kim J.-Y., Lee B.-K., Cho D.-W. // *Biomaterials.* 2011. V. 32. № 3. P. 744.
152. Kim K., Dean D., Wallace J., Breithaupt R., Mikos A.G., Fisher J.P. // *Biomaterials.* 2011. V. 32. № 15. P. 3750.
153. Lee K.-W., Wang S., Fox B.C., Ritman E.L., Yaszemski M.J., Lu L. // *Biomacromolecules.* 2007. V. 8. № 4. P. 1077.
154. Dadsetan M., Guda T., Runge M.B., Mijares D., LeGeros R.Z., LeGeros J.P., Silliman D.T., Lu L., Wenke J.C., Brown Baer P.R., Yaszemski M.J. // *Acta Biomater.* 2015. V. 18. P. 9.
155. Wang M.O., Vorwald C.E., Dreher M.L., Mott E.J., Cheng M.-H., Cinar A., Mehdizadeh H., Somo S., Dean D., Brey E.M., Fisher J.P. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 1. P. 138.
156. Luo Y., Dolder C.K., Walker J.M., Mishra R., Dean D., Becker M.L. // *Biomacromolecules.* 2016. V. 17. № 2. P. 690.
157. Chia H.N., Wu B.M. // *J. Biological Eng.* 2015. V. 9. № 1. P. 1.
158. Rezwani K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccini A.R. // *Biomaterials.* 2006. V. 27. № 18. P. 3413.
159. Walker J.M., Bodamer E., Krebs O., Luo Y., Kleinfehn A., Becker M.L., Dean D. // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. № 4. P. 1419.
160. Ulery B.D., Nair L.S., Laurencin C.T. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2011. V. 49. № 12. P. 832.
161. Trachtenberg J.E., Placone J.K., Smith B.T., Fisher J.P., Mikos A.G. // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2017. V. 28. № 6. P. 532.
162. Salarian M., Xu W.Z., Biesinger M.C., Charpentier P.A. // *J. Mater. Chem. B.* 2014. V. 2. № 32. P. 5145.
163. Ahn C.B., Kim Y., Park S.J., Hwang Y., Lee J.W. // *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* 2018. V. 29. № 7–9. P. 917.
164. Dilla R.A., Motta C.M.M., Snyder S.R., Wilson J.A., Wedemiotis C., Becker M.L. // *ACS Macro Lett.* 2018. V. 7. № 10. P. 1254.
165. Cai Z., Wan Y., Becker M.L., Long Y.-Z., Dean D. // *Biomaterials.* 2019. V. 208. P. 45.
166. Chen X., Zhao Y., Li X., Xiao Z., Yao Y., Chu Y., Farkas B., Romano I., Brandi F., Dai J. // *Adv. Healthcare Mater.* 2018. V. 7. № 14. P. 1800315.
167. Voet V.S., Strating T., Schnelting G.H., Dijkstra P., Tietema M., Xu J., Woortman A.J., Loos K., Jager J., Folkersma R. // *ACS Omega.* 2018. V. 3. № 2. P. 1403.
168. Schüller-Ravoo S., Teixeira S.M., Feijen J., Grijpma D.W., Poot A.A. // *Macromol. Biosci.* 2013. V. 13. № 12. P. 1711.
169. Bardakova K.N., Grebenik E.A., Minaev N.V., Churbanov S.N., Moldagazyeva Z., Krupinov G.E., Kostjuk S.V., Timashev P.S. // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 107. P. 110300.
170. Kuhnt T., Marroquín García R., Camarero-Espinosa S., Dias A., ten Cate A.T., van Blitterswijk C.A., Moroni L., Baker M.B. // *Biomater. Sci.* 2019. V. 7. № 12. P. 4984.
171. Bertlein S., Brown G., Lim K.S., Jungst T., Boeck T., Blunk T., Tessmar J., Hooper G.J., Woodfield T.B.F., Groll J. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 44. P. 1703404.
172. Timashev P., Kuznetsova D., Koroleva A., Prodanets N., Deiwick A., Piskun Y., Bardakova K., Dzhoyashvili N., Kostjuk S., Zagaynova E. // *Nanomedicine.* 2016. V. 11. № 9. P. 1041.
173. Aduba D.C. jr., Margaretta E.D., Marnot A.E., Heifferon K.V., Surbey W.R., Chartrain N.A., Whittington A.R., Long T.E., Williams C.B. // *Mater. Today Comm.* 2019. V. 19. P. 204.
174. Billiet T., Gevaert E., De Schryver T., Cornelissen M., Dubrue P. // *Biomaterials.* 2014. V. 35. № 1. P. 49.
175. Kovylin R.S., Baten'kin M.A., Kulikova T.I., Egorikhina M.N., Charikova I.N., Gusev S.A., Rubtsova Y.P., Mlyavykh S.G., Aleynik D.Y., Chesnokov S.A., Fedushkin I.L. // *Chem. Select.* 2019. V. 4. № 14. P. 4147.
176. Lim K.S., Schon B.S., Mekhileri N.V., Brown G.C.J., Chia C.M., Prabakar S., Hooper G.J., Woodfield T.B.F. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 10. P. 1752.
177. Kamoun E.A., Winkel A., Eisenburger M., Menzel H. // *Arabian J. Chem.* 2016. V. 9. № 5. P. 745.
178. Gugala Z., Lindsey R.W., Gogolewski S. // *Macromol. Symp.* 2007. V. 253. № 1. P. 147.
179. Shim I.K., Jung M.R., Kim K.H., Seol Y.J., Park Y.J., Park W.H., Lee S.J. // *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2010. V. 95B. № 1. P. 150.
180. Guex A.G., Puetzer J.L., Armgarth A., Littmann E., Stavrinidou E., Giannelis E.P., Malliaras G.G., Stevens M.M. // *Acta Biomater.* 2017. V. 62. P. 91.
181. Chen J., Yu M., Guo B., Ma P.X., Yin Z. // *J. Coll. Int. Sci.* 2018. V. 514. P. 517.
182. Liao H.-T., Shalumon K., Chang K.-H., Sheu C., Chen J.-P. // *J. Mater. Chem. B.* 2016. V. 4. № 10. P. 1827.
183. Aitasalo K.M.J., Piitulainen J.M., Rekola J., Vallittu P.K. // *Head Neck.* 2014. V. 36. № 5. P. 722.
184. Baheiraei N., Yeganeh H., Ai J., Gharibi R., Ebrahimi-Barough S., Azami M., Vahdat S., Baharvand H. // *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2015. V. 103. № 10. P. 3179.
185. Madden L.R., Mortisen D.J., Sussman E.M., Dupras S.K., Fugate J.A., Cuy J.L., Hauch K.D., Laflamme M.A., Murry C.E., Ratner B.D. // *Proc. National Acad. Sci.* 2010. V. 107. № 34. P. 15211.

186. Moeendarbary E., Weber I.P., Sheridan G.K., Koser D.E., Soleman S., Haenzi B., Bradbury E.J., Fawcett J., Franze K. // *Nature Comm.* 2017. V. 8. № 1. P. 1.
187. Burda J.E., Sofroniew M.V. // *Neuron.* 2014. V. 81. № 2. P. 229.
188. Wang S., Sun C., Guan S., Li W., Xu J., Ge D., Zhuang M., Liu T., Ma X. // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. № 24. P. 4774.
189. Baniyadi H., SA A.R., Mashayekhan S. // *Int. J. Biological Macromol.* 2015. V. 74. P. 360.
190. Shao L., Gao Q., Zhao H., Xie C., Fu J., Liu Z., Xiang M., He Y. // *Small.* 2018. V. 14. № 44. P. 1802187.
191. Wang S., Zhang Y., Wang H., Yin G., Dong Z. // *Bio-macromolecules.* 2009. V. 10. № 8. P. 2240.
192. Kundu J., Shim J.H., Jang J., Kim S.W., Cho D.W. // *J. Tissue Eng. Regenerative Med.* 2015. V. 9. № 11. P. 1286.
193. Lee J.-S., Hong J.M., Jung J.W., Shim J.-H., Oh J.-H., Cho D.-W. // *Biofabrication.* 2014. V. 6. № 2. P. 024103.
194. Hung K.-C., Tseng C.-S., Dai L.-G., Hsu S.-h. // *Bio-materials.* 2016. V. 83. P. 156.
195. Hung K.-C., Tseng C.-S., Hsu S.-h. // *Adv. Healthcare Mater.* 2014. V. 3. № 10. P. 1578.
196. Kang H.-W., Lee S.J., Ko I.K., Kengla C., Yoo J.J., Atala A. // *Nature Biotechnol.* 2016. V. 34. № 3. P. 312.

УДК 541.64:547.584

РЕАКТОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ БИС-ФТАЛОНИТРИЛОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Б. А. Булгаков^{а,*}, О. С. Морозов^а, И. А. Тимошкин^б,
А. В. Бабкин^а, А. В. Кепман^{а,б}

^а *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3, Россия*

^б *Акционерное общество “Институт новых материалов и технологий”
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 11, Россия*

**e-mail: bbulgakov@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.08.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 14.01.2021 г.

Обзор посвящен описанию процесса создания термостойких матриц для полимерных композиционных материалов путем полимеризации связующих, состоящих из фталонитрильных мономеров с сомономерами, и особенностям технологий получения полимерных композиционных материалов. Рассмотрены закономерности протекания полимеризации в присутствии инициаторов различного типа и температурные режимы отверждения. Обсуждаются методы получения и механические свойства полимерных композиционных материалов на основе фталонитрильных связующих с различными армирующими наполнителями. Сопоставляются свойства стеклопластиков и углепластиков, полученных отверждением различных олигомеров фталонитрильного типа.

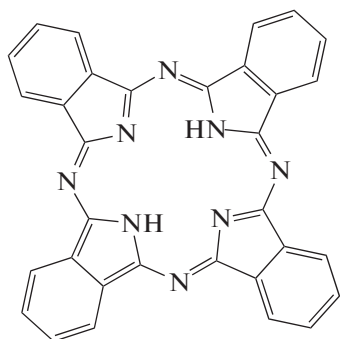
DOI: 10.31857/S2308114721010027

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят все большее распространение в самых различных областях современной техники. Так, замена металлических частей изделий военной и аэрокосмической промышленности на ПКМ позволяет существенно снизить их вес при высоких удельных показателях прочности. ПКМ широко используется в современном самолетостроении [1]. Например, Boeing 787 Dreamliner на 50% состоит из композитных материалов. Для дальнейшего увеличения доли ПКМ необходимо производить замену металлических деталей в двигателях, что затруднено низкой термостабильностью полимеров. Исходя из этого актуальной является задача по получению новых полимеров, пригодных для высокотемпературных применений.

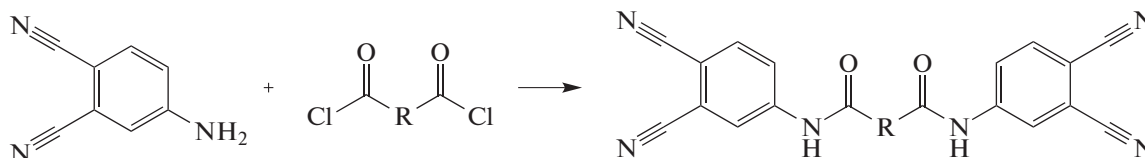
На данный момент наибольшее распространение имеют матрицы для ПКМ на основе фенолформальдегидных [2–4] и эпоксидных [5–7] смол, циановых эфиров [8–10], бисмалеимидов [11–13], полиимидов [14–17], полиуретанов [18, 19]. В качестве полимерных матриц для длительного использования при высоких температурах в большинстве случаев применяются полиимиды, но и они имеют температуру стеклования около 300°C [20]. В настоящее время активно ведется

поиск новых полимеров для эксплуатации при температурах выше 350°C. Исследования фталонитрильных связующих показали, что данный материал является перспективным для применения при высокой температуре [21–26]. Обладая исключительно высокой термостойкостью и хорошими механическими свойствами, фталонитрильные связующие уже сейчас могут заменить смолы, используемые в военной и аэрокосмической областях. Примерное соотношение прочностных свойств и максимальной температуры эксплуатации приведены на рис. 1.

Термин “фталонитрилы” впервые был введен в 1896 г. Он относился к органическим структурам, содержащим бензольное кольцо, замещенное двумя нитрильными группами в соседних положениях. Началом изучения, а в дальнейшем и применения фталонитрильных смол по праву можно считать 1934 г., когда С.Е. Dent и R.P. Linstead [27] обнаружили, что фталоцианины сублимируются без разложения при 560°C. Это открытие послужило толчком к исследованиям в области синтеза термостабильных полимеров, имеющих фрагмент фталоцианина



Фталонитрилы полимеризуются при нагревании с образованием трехмерной сшитой структуры. Полимеры могут быть получены из молекул, содержащих не менее двух фталонитрильных фрагментов. Основоположником тематики бис-фталонитрильных связующих для применения в ПКМ является Тедди Келлер [28]. Первым методом синтеза бис-фталонитрильных мономеров стала прямая реакция между 4-аминофталонитрилом и алифатическими дихлорангидридами:



Таким способом была получена целая серия молекул с алифатическим мостиком от 4 до 18 атомов углерода. Авторы отметили снижение температуры плавления мономеров с ростом длины мостика. Однако после 12–13 гомолога температура плавления выходит на плато $T \sim 170^\circ\text{C}$, после чего дальнейшего падения не наблюдается.

При этом отвержденные бис-фталонитрильные смолы характеризовались значительно меньшей термоокислительной стабильностью, чем фталоцианины. Следовательно, именно мостик, соединяющий фталонитрильные фрагменты, подвержен окислению в первую очередь, а его строение влияет на свойства и характер отверждения бис-фталонитрильных связующих.

Термореактивные полимеры, полученные из бис-фталонитрилов, начали активно разрабатываться в 1980-х годах в лаборатории ВМС США с целью получения термостойких негорючих материалов для использования в конструкции подводных лодок [21, 29]. Первой высокотемпературной смолой на основе фталонитрила являлся 4,4'-бис-(3,4-дицианофенокси)бифенил [30]

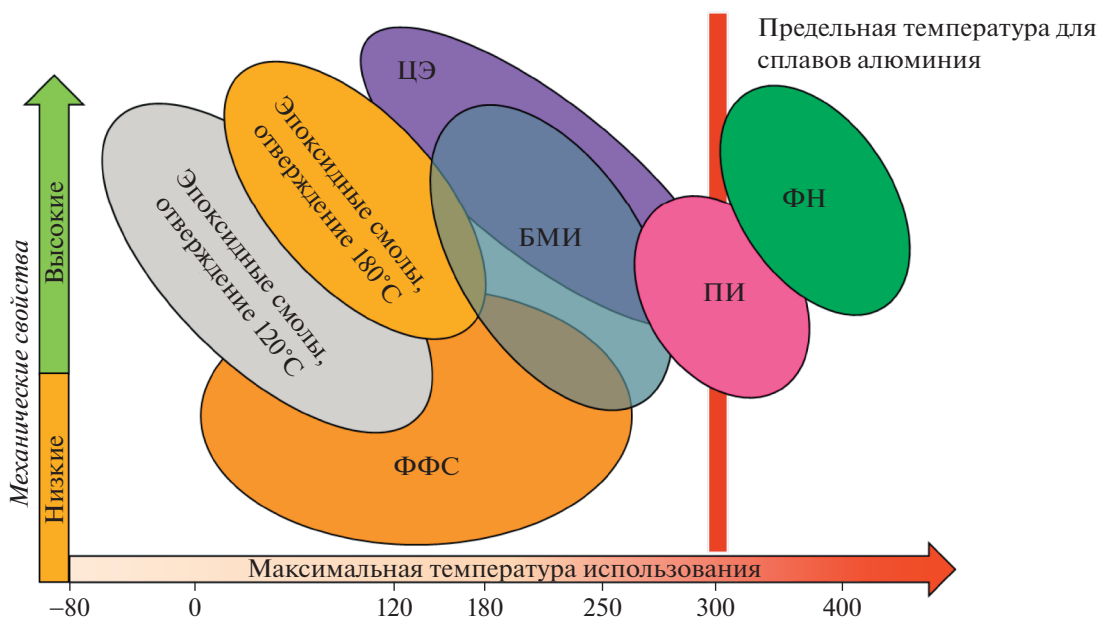
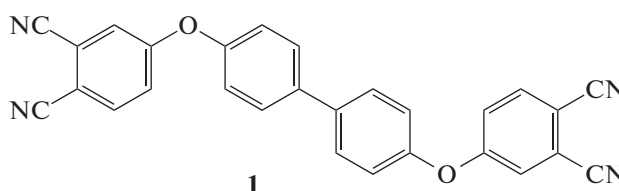
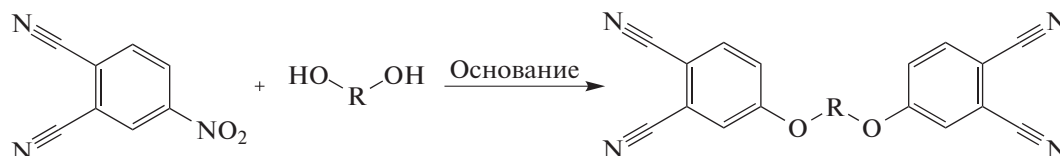


Рис. 1. Сравнение свойств фталонитрильных ПКМ с другими связующими. БМИ – бисмалеимиды, ЦЭ – циановые эфиры, ПИ – полиимиды, ФН – фталонитрилы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Полимеризацию данного мономера осуществляли в присутствии солей металлов. Полученные реактопласты имели достаточно высокую ММ и обладали трехмерной сшитой структурой. Однако, полимеризация мономера была затруднена стерически, а высокая температура переработки (выше 250°C) затрудняла процесс синтеза ПКМ.

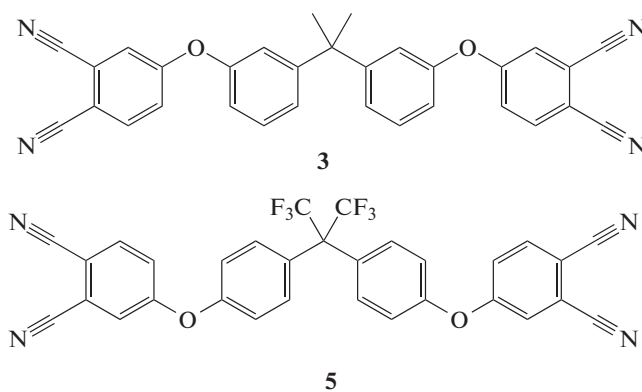
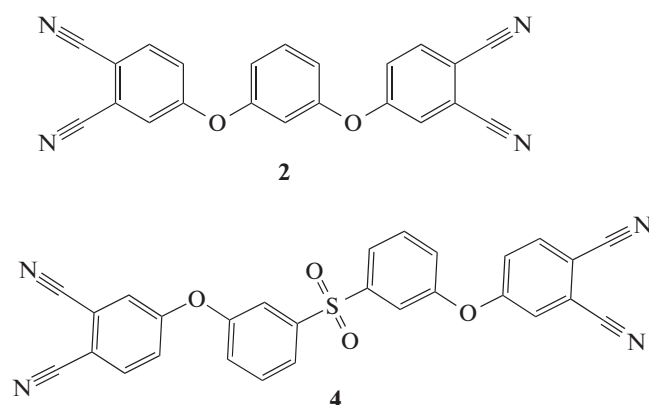
Другим методом получения мономеров стал синтез молекул на основе диэфирной структуры, что значительно упростило и удешевило процесс производства смол. В основе метода получения

фталонитрильных связующих лежит реакция 4-нитрофталонитрила с фенольными производными по механизму нуклеофильного ароматического замещения. Этот способ был предложен Т.М. Keller с сотрудниками в 1980 г. [23]. Синтез, как правило, проводят в полярных апротонных растворителях, таких как ДМАА [31, 32], ДМФА [33, 34], ДМСО [35, 36] или N-метилпирролидон (МП) [37, 38] в присутствии основания, обычно K_2CO_3 . Ниже приведена реакция получения *бис*-фталонитрильного мономера с диэфирной структурой.



В большинстве случаев реакции протекают с количественным выходом [23, 25].

Кроме мономера 1 в данных условия была получена целая серия *бис*-фталонитрильных мономеров с различными ароматическими мостиками [39]:



Их отверждение проводили без добавления инициаторов полимеризации при 280°C в течение 6 дней. Термостабильность полимеров, по данным ТГА (рисунок), превосходила все известные на тот момент смолы. Температура потери 5% массы ($T_{5\%}$) для различных соединений составила 400–500°C. Отличительной особенностью фталонитрильных матриц также стала высокая температура стеклования ($T_c > 400^\circ C$).

Позже было показано, что применение ароматических диаминов позволяет значительно сократить время полимеризации [23]. Для полученных смол были проведены эксперименты по старению в течение 100 ч при разной температуре. Сравнение результатов проводили с коммерческой смолой PMR-15 на основе полиимидов, в настоящее время используемой в аэрокосмических композиционных материалах (табл. 1). Как видно из данных таблицы, потеря массы фталонитрильных связующих оказалась меньше, чем у

коммерчески доступного полиимидного связующего, особенно при $T = 315^\circ C$.

Основным недостатком указанных *бис*-фталонитрилов является высокая температура плавления мономеров (около 200°C), в то время как самопроизвольная полимеризация протекает крайне медленно, а добавление инициатора приводит к быстрому отверждению смол уже при ~220°C, что оставляет крайне узкое технологическое окно для формования ПКМ.

Таблица 1. Потери массы для различных фталонитрильных смол после 100 ч нагревания

Мономер	Потеря массы, г/м ²	
	315°C	343°C
1	0.002	0.019
3	0.003	0.016
5	0.002	0.007
PMR-15	0.014	0.027

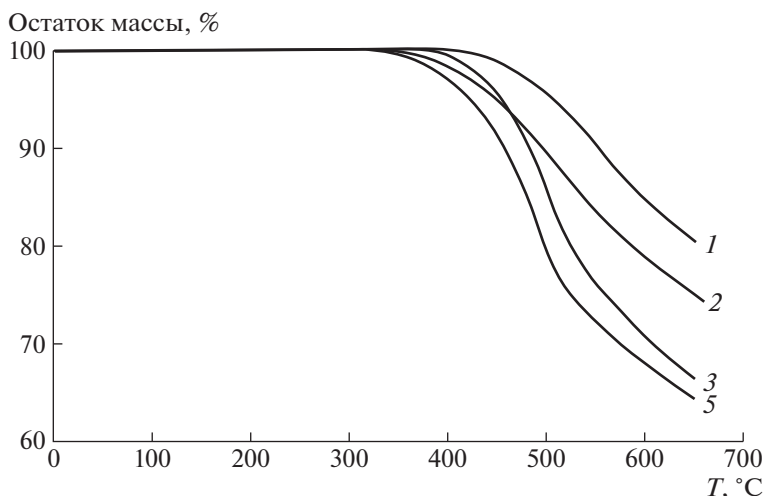


Рис. 2. Термогравиметрический анализ первых фталонитрильных мономеров. Номера кривых соответствуют номерам мономеров.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СМОЛ

Самопроизвольная полимеризация фталонитрилов в большинстве случаев не происходит, либо протекает крайне медленно: заметное изменение вязкости наблюдается лишь спустя несколько дней перемешивания расплавленных мономеров при 260°C [40]. В связи с этим для отверждения фталонитрильных смол используют различные инициаторы полимеризации.

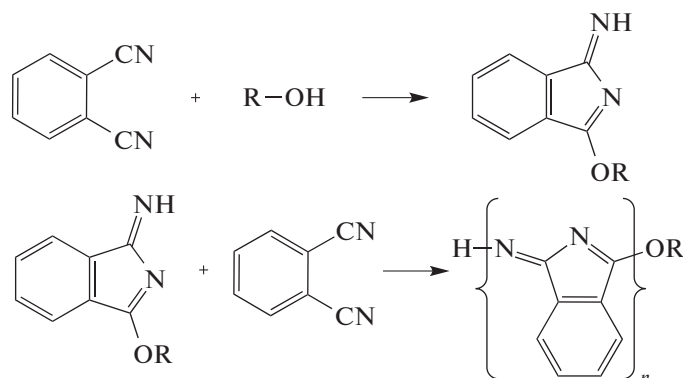
В ранних опытах по полимеризации фталонитрильных мономеров отвердителями служили соли металлов (магния, меди, цинка, железа, кобальта, никеля, палладия и платины [21–23]), наибольшую активность проявляет хлорид олова [41]. Полимер, полученный в его присутствии, содержал также меньше пор по сравнению со смолами, отвержденными с помощью других солей металлов. В таких случаях образовывалась сшитая полимерная сетка, состоящая из фталоцианиновых циклических структур [42]. Из-за низкой диспергируемости металла или его соли в системе, в которой происходит полимеризация, нельзя достичь полной конверсии фталонитрильных связующих во фталоцианиновый полимер. Данную проблему пытались решить, используя в качестве отвердителей совместимые с мономером органические восстановители, такие как гидрохинон [43]. Оказа-

лось, что основная часть гидрохинона остается не включенной в структуру полимера.

В работе [44] в качестве отверждающего агента применяли пентакарбонил железа (Fe(CO)₅). Форполимер представлял собой комплекс фталоцианина с железом, который при дальнейшем нагревании превращался в полимер с высокой термической стабильностью и магнитными свойствами.

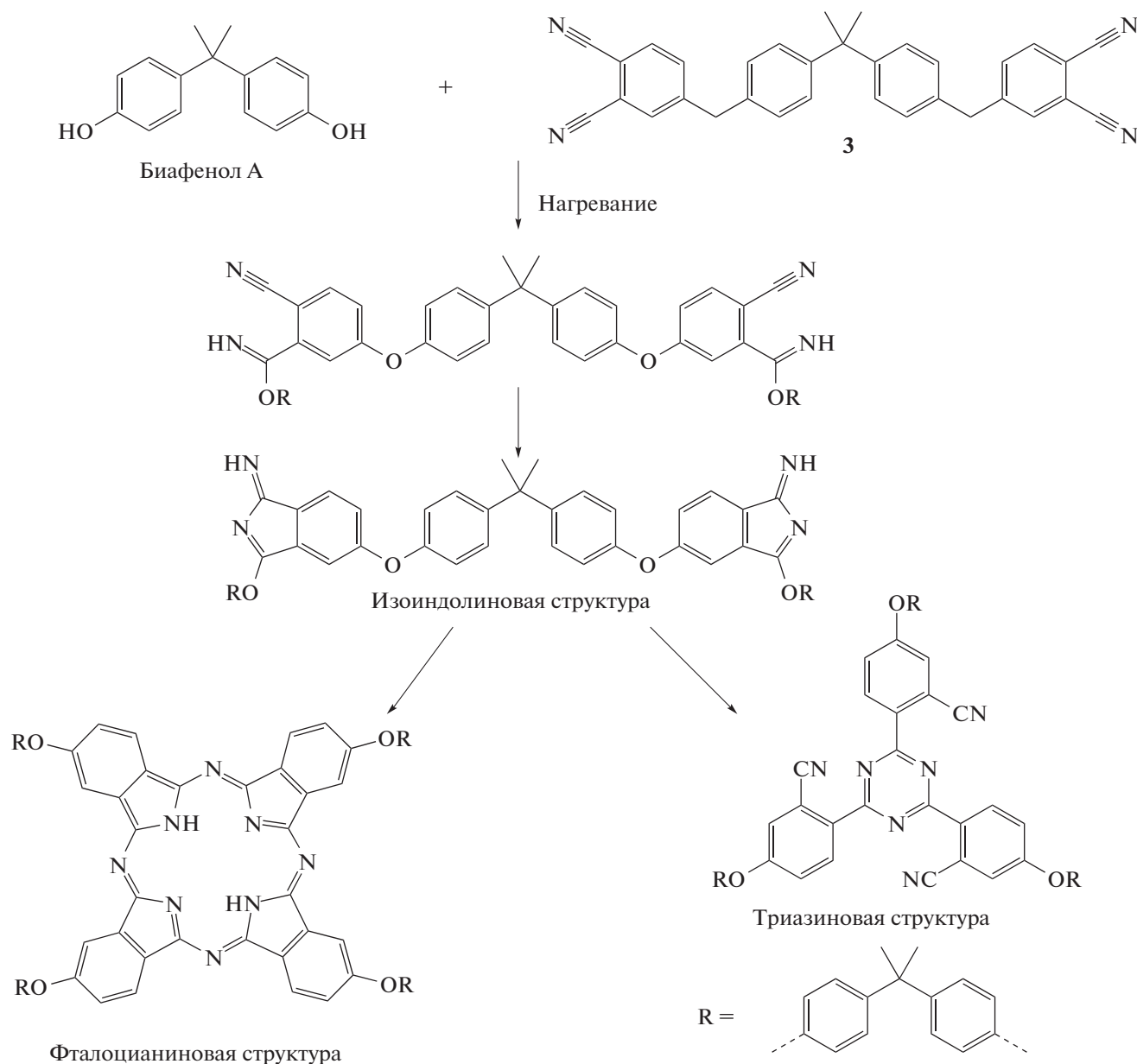
Помимо относительно малой скорости полимеризации использование солей металлов требовало строгих стехиометрических соотношений. В случае недостатка ионов металла полимеризация протекала не полностью, а в случае избытка металл мог атаковать бензольное кольцо при температурах выше 280°C [26]. Также существовала проблема неоднородного диспергирования катализатора, поскольку соли металлов образуют с расплавом мономера гетерогенную систему, требующую длительного перемешивания.

В дальнейшем спирты и фенолы рассматривались как отвердители для фталонитрильных смол. Гидроксильные группы этих соединений могут атаковать нитрильные группы мономера с образованием изоиндолиновой структуры, которая в дальнейшем реагирует с другими циано-группами с образованием полиизоиндолиновой структуры:



Фенолы оказались предпочтительнее алифатических спиртов ввиду более высокой активности гидроксильных групп. Для получения полимера без пор температура кипения отвердителя должна быть хотя бы на 50–70°C выше температуры первого шага отверждения. В работе [28] было установлено, что добавка 10 мол. % бисфенола А ($T_{\text{кип}} = 360^\circ\text{C}$) к фталонитрильному мономеру на его основе значительно уменьшает время и тем-

пературу полимеризации. Данные ИК-спектроскопии показали, что, нагревание смолы без отвердителя при $T = 300^\circ\text{C}$ приводит к снижению интенсивности сигнала цианогрупп на 50% за 27 ч. С добавкой бисфенола А полимеризация половины цианогрупп была достигнута за 7 ч при $T = 210^\circ\text{C}$. Был предложен механизм полимеризации фталонитрилов, включающий триазиновые и фталоцианиновые структуры:

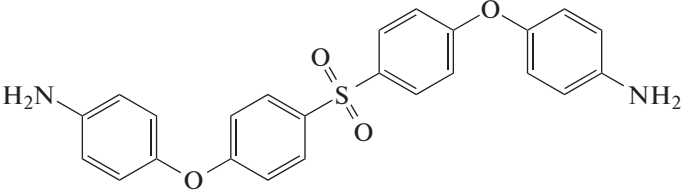
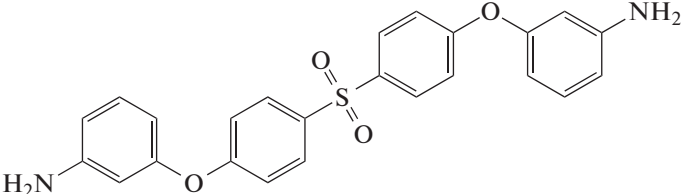
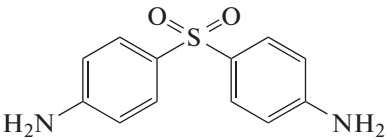
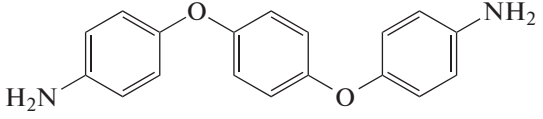
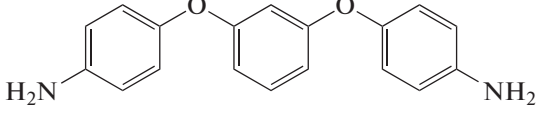
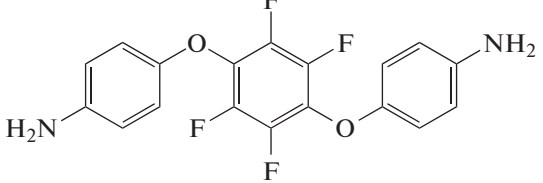
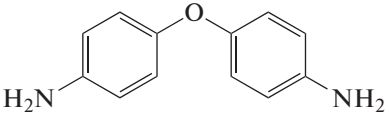


Высокой скорости полимеризации *бис*-фтало-нитрилов удается добиться, применяя новолачную фенолформальдегидную смолу (НС) в качестве сомономера [45]. Огнестойкий материал, не содержащий пор, был получен из смеси, содержащей от 5 до 25 мас. % *бис*-фтало-нитрила, после ее выдержки при 200°C в течение 1 ч, затем нагрева-

ния до 220°C и выдержке при этой температуре 3 ч. Однако указанные материалы обладают довольно низкой для фталонитрильных связующих температурой стеклования 120–200°C.

Следующим шагом стало исследование возможности инициации полимеризации ароматическими аминами. Механизм полимеризации в

Таблица 2. Ароматические диамины, используемые для отверждения фталонитрильных мономеров [47–50]

Диамин	Формула диамина	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Бис-[4-(4-аминофенокси)фенил]сульфон (<i>n</i> -БАФС)		195
Бис-[4-(3-аминофенокси)фенил]сульфон (<i>m</i> -БАФС)		132–135
4, 4'-диаминодифенилсульфон (ДДС)		155
1,4-бис-(4-аминофенокси)бензол (<i>n</i> -АФБ)		173
1,3-бис-(3-аминофенокси)бензол (<i>m</i> -АФБ)		114–116
1,4-бис-(4-перфтораминофенокси)бензол (<i>n</i> -АФБ ^F)		185
4,4'-оксианилин (ОДА)		188–192

данном случае очень схож с механизмом полимеризации с помощью фенолов: аминогруппа атакует цианогруппы мономера, образуя при этом изоиндолиновый цикл, который далее может атаковать цианогруппы других мономеров [29]. Кроме значительного снижения времени и температуры полимеризации, в полученных реактопластах практически не наблюдалось пор, и они обладали более высокими механическими свойствами [30].

Т.М. Keller в 1980 г. впервые использовал ароматические диамины для инициирования реакции полимеризации фталонитрилов [46]. В их присутствии повышается скорость реакции, а

также уменьшается температура отверждения [47]. Используемые диамины должны обладать высокой термической стабильностью и низкой летучестью при высоких температурах, так как увеличение их летучести приводит к уменьшению скорости реакции и способствует образованию пор в полимерной матрице. Данным условиям удовлетворяют высокомолекулярные ароматические диамины [47].

В качестве инициаторов полимеризации фталонитрилов наибольшее распространение получили коммерчески доступные высококипящие ароматические диамины (табл. 2). Особенное место среди ароматических диаминов занял 1,3-бис-

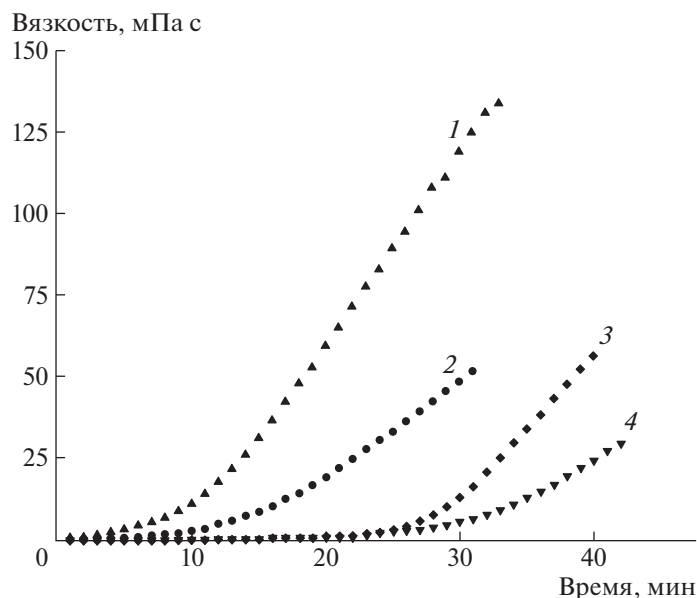


Рис. 3. Зависимость вязкости расплавов фталонитрильных форполимеров от типа используемых диаминов в качестве отвердителей при температуре 260°C на примере 4,4'-бис-(3,4-дицианофенокси)бифенила [47]. 1 – *n*-АФБ, 2 – *m*-АФБ, 3 – *n*-БАФС, 4 – *m*-БАФС.

(4-аминофенокси)бензол (*m*-АФБ), термически стабильный до 250°C [31]. Позже в качестве отвердителей были предложены амины бис-[4-(3-аминофенокси) фенил] сульфон (*m*-БАФС) и бис-[4-(4-аминофенокси) фенил] сульфон (*n*-БАФС) [48] на основе ароматических сульфонов, термостойкость которых оказалась еще выше, чем у *m*-АФБ. Динамическая вязкость расплавов фталонитрильных форполимеров зависит как от реакционной способности и концентрации амина, так и от температуры расплава. Ароматические диамины, содержащие сульфоновую группу, имеют низкую летучесть при высоких температурах по сравнению с другими ароматическими диаминами. Также из-за отсутствия электроноакцепторных групп *n*-БАФС, *m*-БАФС, 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДДС) являются менее реакционноспособными по сравнению с ароматическими диаминами, содержащими электронодонорные группы (*n*-АФБ, *m*-АФБ). Использование в качестве инициаторов полимеризации ароматических диаминов, содержащих сульфоновую группу, позволяет увеличить интервал перерабатываемости благодаря их малой реакционной способности.

Совсем недавно описан синтез фторсодержащего диамина *n*-АФБ^F и его применение в качестве отвердителя бисфталонитрилов (табл. 2) [48]. Полимер, полученный на основе мономера 2 с новым отвердителем, демонстрирует повышенную термоокислительную стабильность.

Из эмпирических данных было найдено, что оптимальная концентрация *n*-АФБ и *m*-АФБ для

отверждения фталонитрильных мономеров составляет 1.5–2.3 мас. %. Из-за меньшей реакционной способности и более высокой молекулярной массы ММ оптимальная концентрация *n*-БАФС и *m*-БАФС для получения форполимера составляет 2–4 мас. %. Вязкость фталонитрильных форполимеров также меняется в зависимости от концентрации [51] и химической природы [47] отверждающего агента. Вязкость расплавов фталонитрильных форполимеров зависит от типа используемых диаминов в качестве отвердителей (рис. 3) при температуре 260°C.

Полимеризация фталонитрильных мономеров, как правило, происходит в две стадии. На первой стадии при температуре 250–260°C [52] при нагревании смеси фталонитрильного связующего с ароматическим диамином на термограмме ДСК проявляются эндотермические пики и один экзотермический пик. Эндотермические пики относятся к процессу плавления исходных компонентов смеси, а появление экзотермического пика связано с протеканием быстрой реакции (10–15 мин) между диамином и мономером. На типичной кривой ДСК полимеризации 4,4'-бис-(3,4-дицианофенокси) бифенила (мономер) и 4 мас. % *n*-БАФС (отвердитель) наблюдается два пика, относящихся к плавлению отвердителя и мономера, и пик полимеризации (рис. 4) [47].

Известно, что в результате реакции нуклеофильного присоединения амина к фталонитрилу образуется изоиндолин [53]. На основании этого факта считается, что при термической полимеризации фталонитрильного мономера в присутствии ароматических диаминов образуется поли-

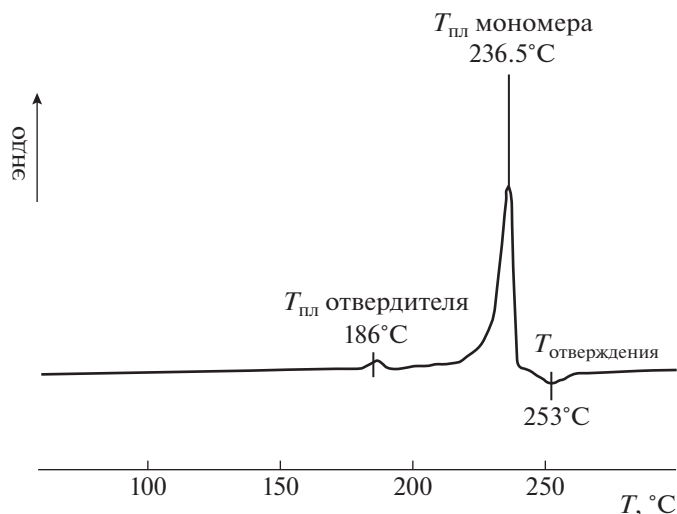
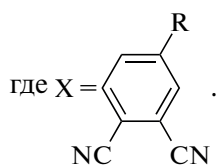
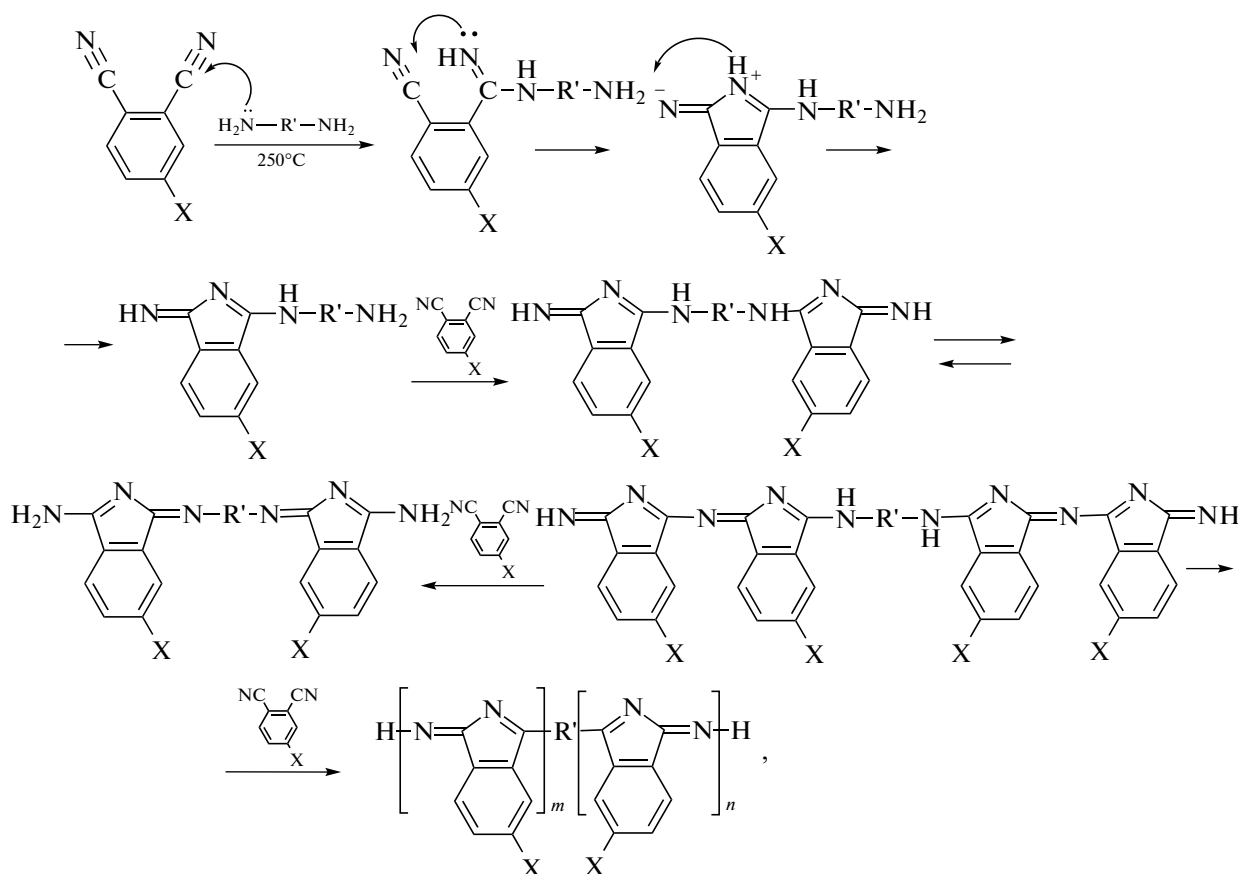
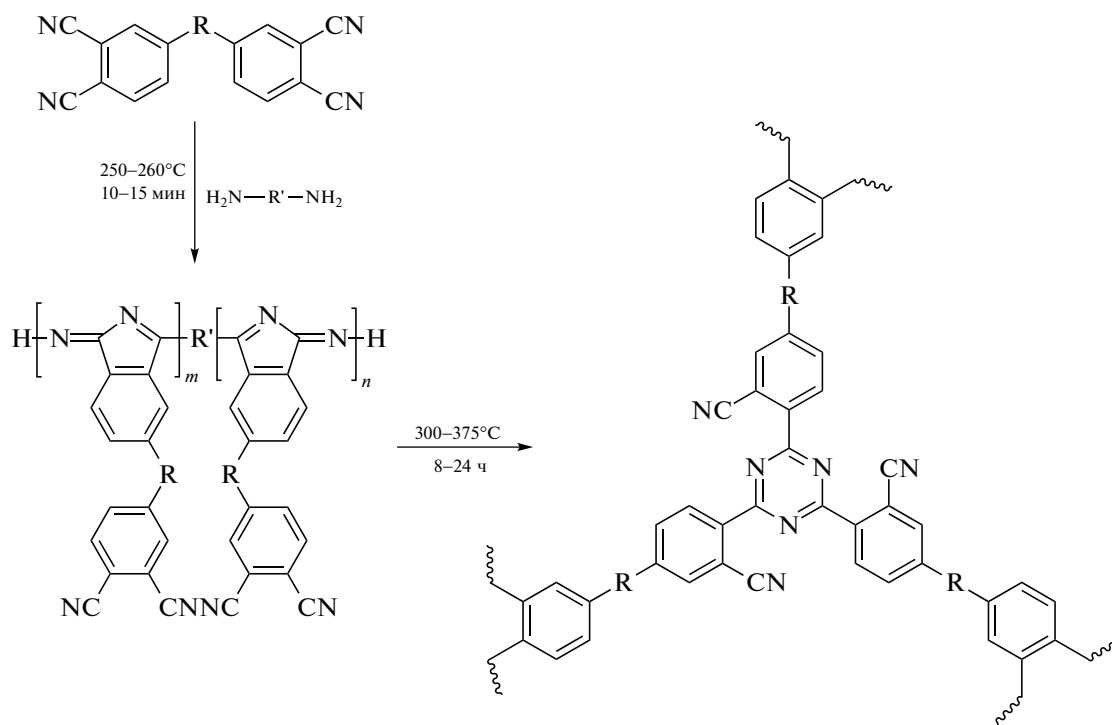


Рис. 4. Типичная ДСК-кривая отверждения фталонитрильных мономеров в присутствии ароматических диаминов на примере 4,4'-бис-(3,4-дицианофенокси)бифенил (мономер)/(4 мас. %) *n*-БАФС (отвердитель).

изоиндолин [54]. Механизм образования полиизоиндолиновой структуры при отверждении фталонитрильных связующих ароматическими диаминами при 250°C приведен ниже.



На второй стадии форполимер нагревают в течение длительного времени при повышенных температурах (325–375°C) (постотверждение). При этом происходит перегруппировка с образованием трехмерной полимерной сетки, которая состоит из триазиновых структур [23]:



Полученный термостойкий, нерастворимый термореактивный полимер имеет высокую температуру стеклования, а также обладает высокой термической и термоокислительной стабильностью [55]. Условия проведения постотверждения оказывают влияние на механические свойства полимера (табл. 3). При выдерживании полимера при 315°C в течение 100 ч наблюдается снижение предела прочности из-за окисления на воздухе.

Аморфный форполимер, получаемый на первой стадии в результате реакции фталонитрильного мономера с диамином, называется В-стадий смолы и обычно характеризуется низким значением температуры стеклования. Например, форполимер, образованный при отверждении мономера 1 имеет температуру стеклования в температурном интервале $70-90^\circ\text{C}$. Форполимеры растворяются во многих органических растворителях и могут в течение долгого времени храниться при комнатной температуре.

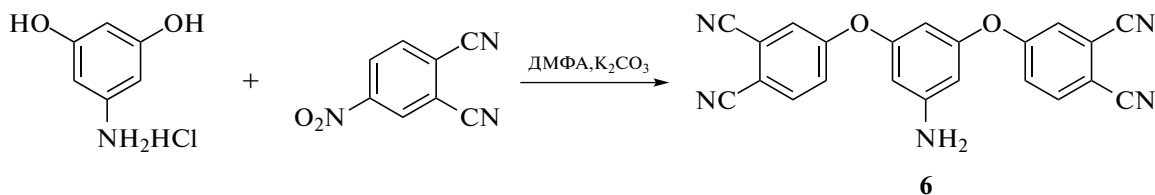
Исходя из преимуществ ароматических аминов как отвердителей, авторы большинства со-

временных исследований используют *m*-АФБ, *n*-БАФС и другие ароматические амины.

САМООТВЕРЖДАЮЩИЕСЯ МОНОМЕРЫ

Как было отмечено ранее, полимеризация фталонитрильных мономеров без специальных отвердителей, таких как соли металлов, фенолы, амины, протекает крайне медленно. Смола, получаемая в случае использования отвердителя, является двухкомпонентной системой, свойства которой сильно зависят от равномерности распределения компонентов, особенно в случае малых концентраций отвердителя. Основная идея разработки самоотверждающихся мономеров – введение иницирующих полимеризацию фталонитрилов amino- и гидроксигрупп в структуру самого мономера. В таком случае необходимость в дополнительном отвердителе отпадет, поскольку полимеризация будет протекать самопроизвольно.

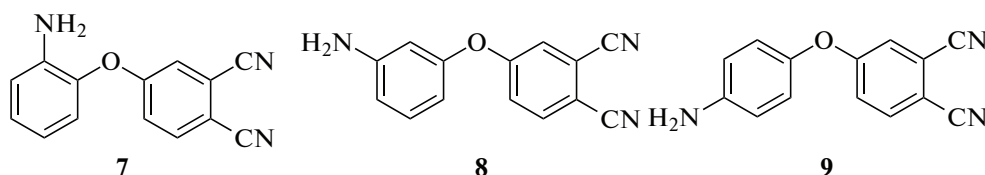
Первым описанным самоотверждающимся бис-фталонитрилом был 3,5-бис-(3,4-дицианофенокси)анилин [56].



Как видно из структуры мономера, он содержит аминогруппу, способную к иницированию полимеризации по описанному ранее механизму. Анализ ДСК соединения показал, что температура его плавления оказалась равной 214°C. Исследователи наблюдали пик тепловыделения

около 260°C, подтвердивший самоотверждение мономера.

В дальнейшем по реакции замещения 4-нитрофталонитрила аминофенолами был получен ряд самоотверждающихся мономеров и исследованы смолы на их основе [57].

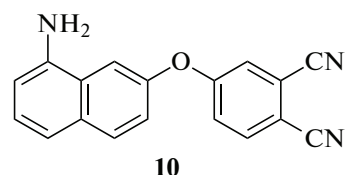


Все изомеры были получены с выходом более 90%. Интересно, что, согласно правилу Карнелли, симметричные молекулы обладают более высокой температурой плавления [58], в данном случае наоборот, температура плавления соединений составляет 122, 173, 131°C для *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров соответственно. Все три изомера активно полимеризуются уже при 170°C; смолы, полученные при ступенчатом нагреве до максимальной температуры 375°C, обладают рекордными для фталонитрильных смол температурами стеклования выше 500°C и $T_{5\%}$ больше 520°C. Интересно, что по приведенным в работе кривым ТГА коксовый остаток превышает содержание углерода в исходных мономерах. При этом при карбонизации фталонитрильных смол потеря массы превышает теоретические значения из-за того, что часть углерода покидает смесь в виде CO и CO₂ [60]. Позже было показано, что по данным синхронного термического анализа соединения 2 максимум потери массы совпадает с максимумом пика полимеризации кривой ДСК. Хотя авторы объясняют потерю массы только испарением мономера без выделения других летучих компонентов, в работе приводится механизм, включающий выделение аммиака. Известно, что изоиндолины, образующиеся на первом этапе полимеризации фталонитрилов, действительно способны реагировать с ароматическими аминами с выделением аммиака [60, 61]. В работе [57] также приводятся

данные динамического механического анализа для композиционных материалов с матрицами на основе всех трех изомеров аминифеноксифталонитрила 7–9, армированных стеклотканью. Величина модули упругости для трех композитов находится в диапазоне 0.8–1.1 ГПа, что является крайне низкими значениями для фталонитрильных смол и тем более неправдоподобно низкими для стеклопластиков. Приведенные данные косвенно указывает на то, что в процессе полимеризации при высокой температуре происходит частичная карбонизация смолы с образованием пористого материала с низкими механическими свойствами.

В более поздней работе [62] данные изомеры исследовали в качестве отверждающих добавок к бис-фталонитрилу 2. Подробное исследование влияния содержания отвердителя показало, что наибольшая термическая стабильность достигается при применении 10 мас. % соединения 9 (табл. 4).

В литературе также описан самоотверждающийся мономер с нафтильным фрагментом [63].

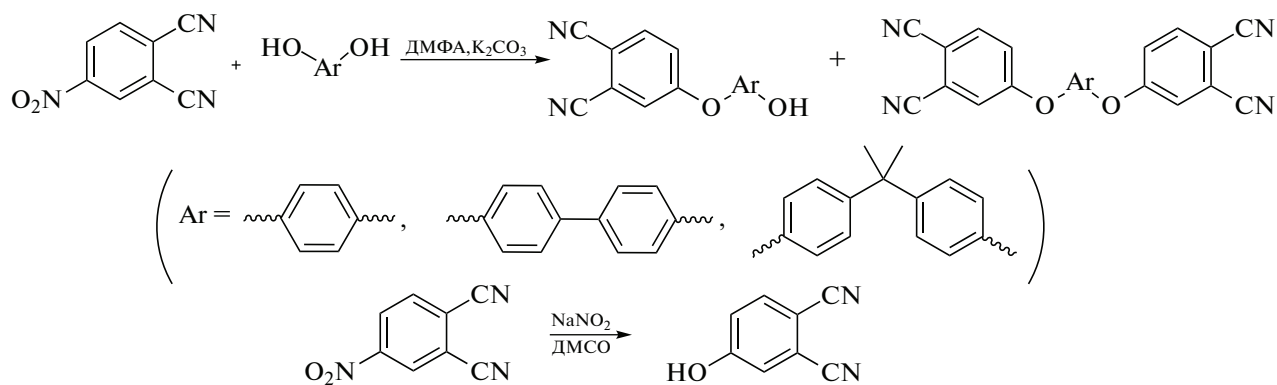


В работе исследуются свойства двух полимеров, полученных при конечной температуре 260 и 280°C. Как и в случае с соединениями 7–9 авторы не приводят потерю массы при полимеризации, а описывают только свойства конечного полимера. При этом по данным ТГА видно, что полученный при меньшей температуре полимер начинает терять массу уже при 250°C, что может косвенно свидетельствовать о выделении аммиака при полимеризации.

Самоотверждающиеся мономеры, содержащие гидроксильные группы, получают частичным замещением бисфенолов или гидрохинона фталонитрильной группой [64, 65].

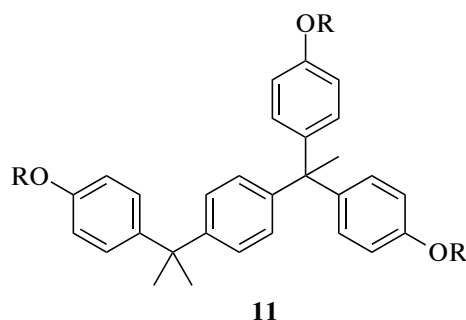
Таблица 3. Влияние условий постотверждения на механические свойства полимера [55]

T, °C	Условия отверждения/ постотверждения		Предел прочности при растяжении, МПа
	время, ч	атмосфера	
315	24	воздух	94 ± 17
350	12	аргон	94 ± 21
375	12	аргон	80 ± 7
315	100	воздух	72 ± 5



Если реагенты берутся в стехиометрическом соотношении, то выход не превышает 25–35%, и продукты реакции выделяют с помощью колоночной хроматографии. В аналогичной реакции при применении шестикратного избытка резорцина выход продукта составляет 54% [66]. При этом чистый продукт удается выделить также только с помощью хроматографии, что сильно ограничивает возможность практического применения данных соединений как индивидуальных компонентов смол. Реакция 4-нитрофталонитрила с резорцином в мольном соотношении 2:3 приводит к образованию смеси моно- и дивалентного резорцина в соотношении 28 : 72 с общим выходом 87% [67]. Отверждение данной смеси без выделения отдельных компонентов по ступенчатой программе от 180 до 375°C способствует образованию полимера с температурой стеклования выше 400°C. По данным ТГА и ДМА, такая смола незначительно уступает аналогам, отвержденным в присутствии ароматических диаминов.

Похожий подход описан для смеси моно-, ди- и тризамещенного фталонитрильной группой α,α,α' -трис-(4-гидроксифенил)-1-этил-4-изопропилбензола [68].



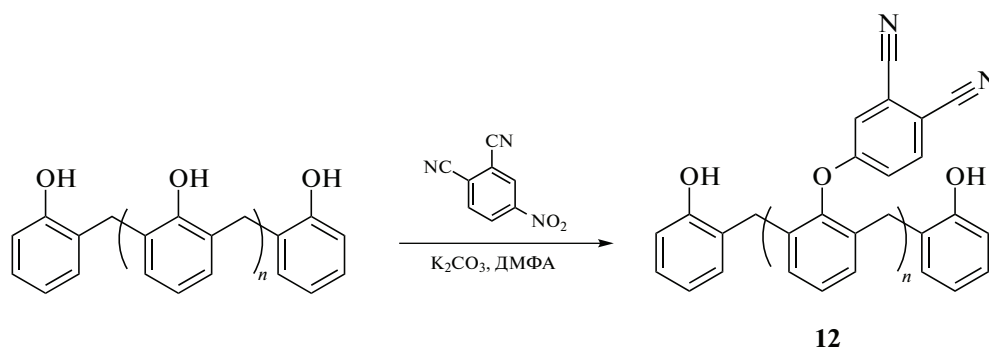
где R = или -H

Таблица 4. Свойства отвержденных при 320°C смол на основе *бис*-фталонитрила 2

Отвердитель (мас. %)	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$		Коксовый остаток, % (при 900°C)	$T_c, ^\circ\text{C}$	$E, \text{МПа}$
	в азоте	на воздухе			
9 (2)	455	465	64.16	291	3040
9 (4)	466	498	62.98	252	3154
9 (6)	490	503	66.83	278	3618
9 (8)	504	505	67.94	286	3860
9 (10)	523	529	70.26	337	3825
9 (20)	515	522	69.80	349	3267
9 (30)	509	515	70.43	364	3199
9 (40)	504	509	70.61	353	3863
9 (50)	497	498	70.74	354	3406
7 (10)	502	558	69.40	332	3820
8 (10)	502	554	67.40	345	3352

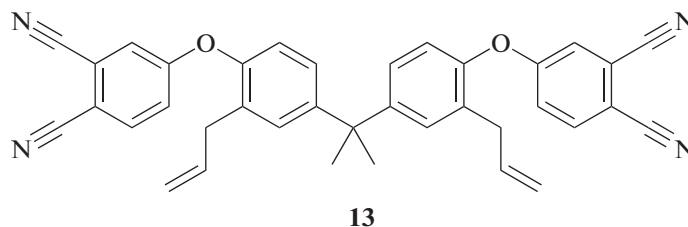
Варьируя соотношения реагентов, были получены четыре смеси мономеров с соотношением $\text{OH} : \text{CN} = 0.03, 0.25, 0.35$ и 0.55 . Показано, что с увеличением этого соотношения в смеси мономеров снижается термическая стабильность и коксовый остаток полученных из них полимеров. Смесь с наибольшим содержанием гидроксильных групп также применяли в качестве инициатора полимеризации бис-фталонитрила 2 и сравнивали с ДДС. По результатам ТГА полимеры с новым отвердителем немного превосходят реактопласты с ДДС по термической стабильности, хотя, как следует из данных ДМА, они уступают им по модулю упругости.

Фталонитрильные соединения на основе НС способны полимеризоваться без использования дополнительных инициаторов. Химическая модификация новолака фталонитрильными группами впервые описана в работе [69]. Смола, полученная по реакции азосочетания фенолформальдегидной смолы и диазониевой соли фталонитрила, самопроизвольно полимеризуется при температуре 350°C за 2 ч, при этом никаких данных о механических свойствах не приводится. Другой подход к химической модификации НС фталонитрильными группами описан в работе [70], в которой приводится способ получения частично замещенной по гидроксильным группам смолы.



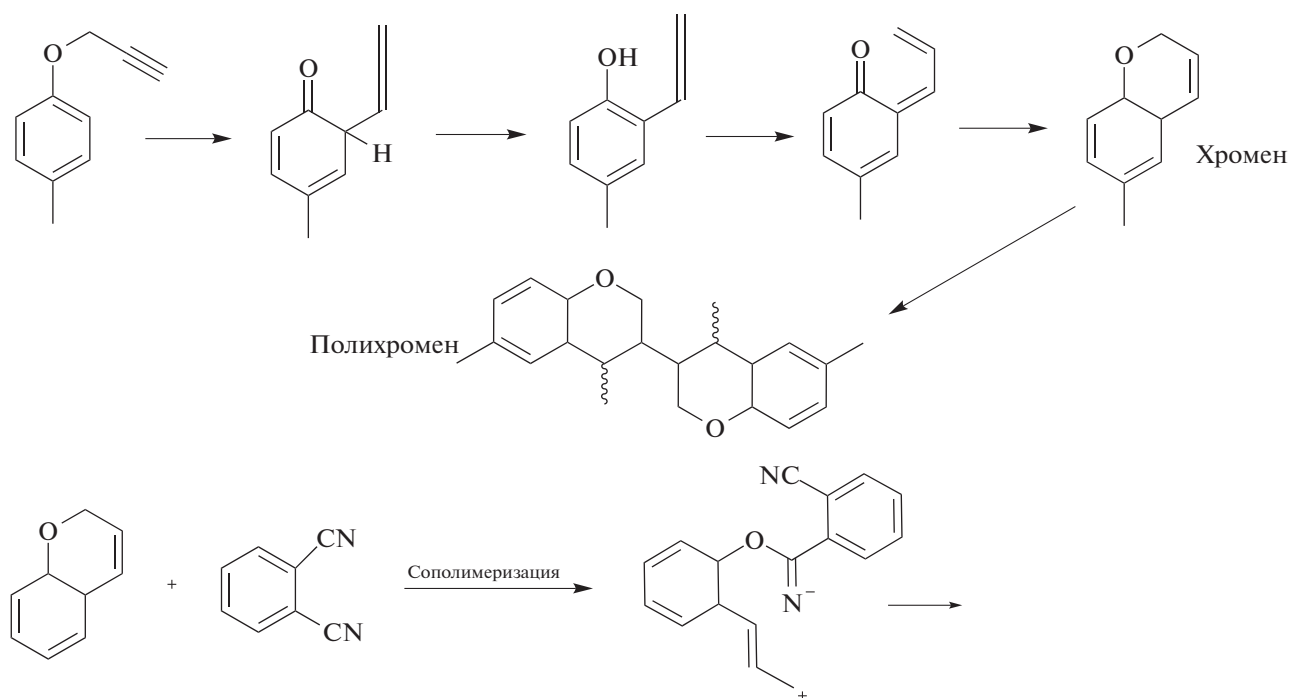
Полимеризация полученной смолы начинается уже при 150°C и максимальная степень сшивки достигается при 350°C , однако образующийся полимер обладает весьма низкими по сравнению с бис-фталонитрилами термическими ($T_{5\%} = 449^\circ\text{C}$) и механическими (модуль упругости составляет всего 700 МПа) свойствами.

В работе [71] было показано, что аллильные группы также способны инициировать полимеризацию фталонитрилов. Термостойкий полимер образуется при ступенчатом нагреве от 260 до 360°C мономера, полученного взаимодействием 2,2'-диаллилбисфенола А и 4-нитрофталонитрила.



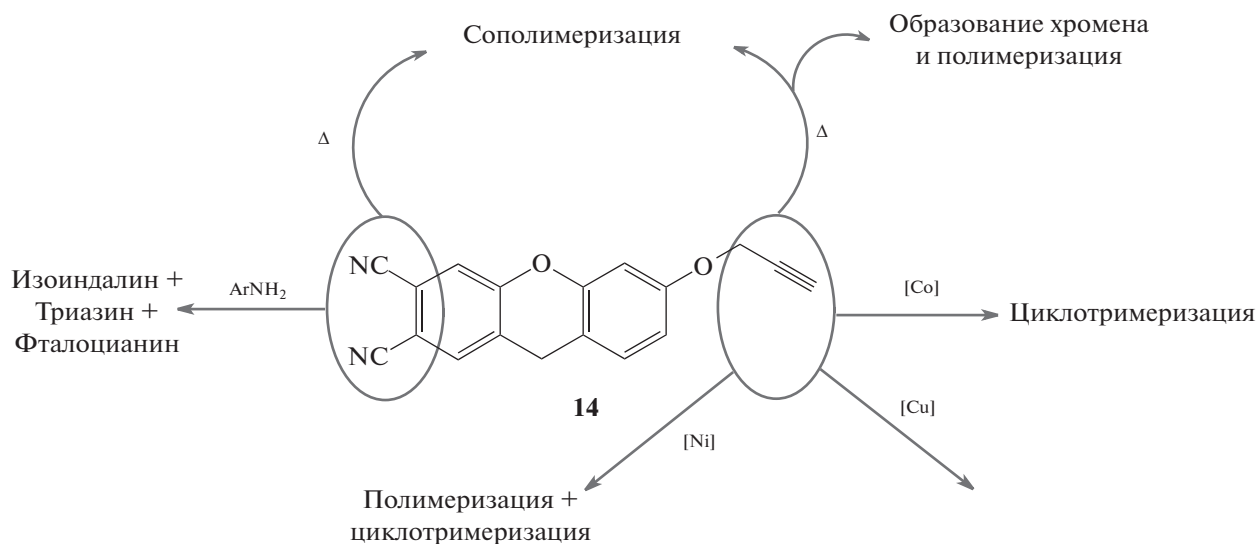
По данным ДСК, фталонитрильные группы вовлекаются в реакцию только после полимеризации аллильных групп, что требует значительно большего нагрева по сравнению с инициаторами на основе аминов или фенолов. К тому же образующийся полимер уступает по термической и термоокислительной стабильности классическим бис-фталонитрилам.

Позже были обнаружены и другие функциональные группы, которые могут инициировать полимеризацию фталонитрилов. Недавние исследования показали, что реакция может активироваться также и соединениями на основе пропаргильных эфиров [72]. Был предложен механизм сополимеризации пропаргильных и фталонитрильных групп, основанный на перегруппировке Кляйзена с последующим образованием хромена:



Введение пропаргиловой группы открыло дополнительные возможности влияния на полимеризацию. Как известно, соли Ni^{2+} катализируют процессы гомополимеризации и тримеризации тройных связей [73, 74], Co^{2+} – циклотримериза-

цию [75], а соли Cu^{2+} – реакции кросс-сочетания [76]. Влияние указанных катализаторов на процесс полимеризации мономера 14, содержащего пропаргиловую и фталонитрильную группы был исследован с помощью метода ДСК [32]:



На представленных кривых ДСК (рис. 5) экзотермическим пикам соответствуют процесс полимеризации пропаргиловых и фталонитрильных групп. В случае полимеризации без катализатора (рис. 5а) наблюдалось два пика, первый из которых относят к полимеризации пропаргильных групп, второй – к полимеризации фталонитриль-

ных. В случае добавки 4% ароматического диаминна *m*-АФБ пики смещаются по температуре и сливаются в один, больший по интенсивности (рис. 5б). Также исследователи отмечают увеличение общего выделения тепла в ходе процесса с 800 до 1121 Дж/г. Добавки солей металлов, главным образом воздействуя на механизм полимери-

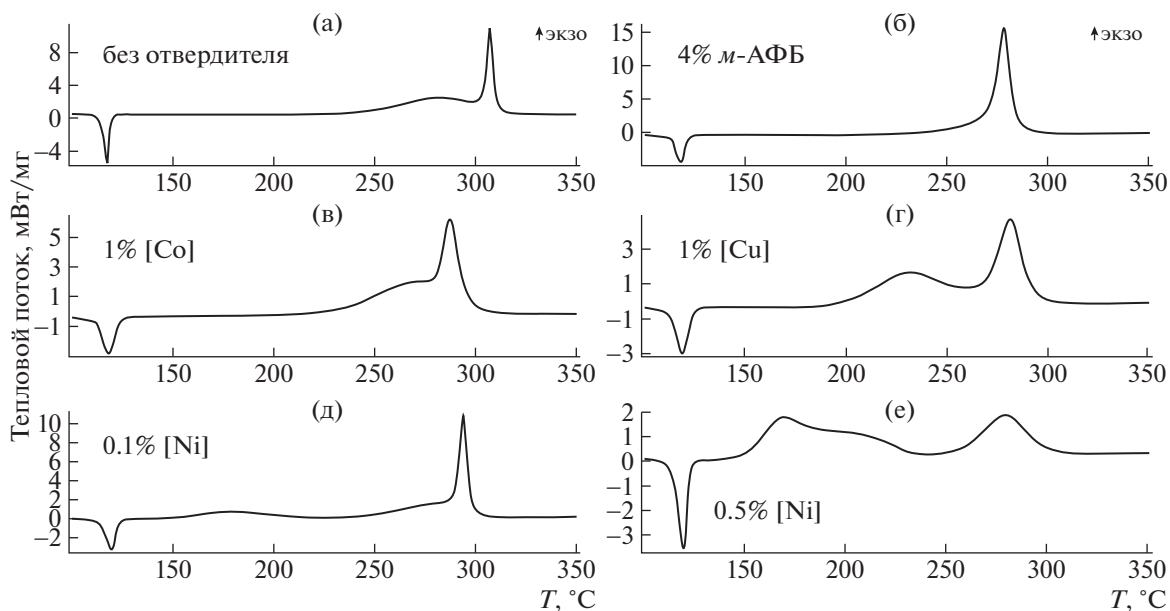
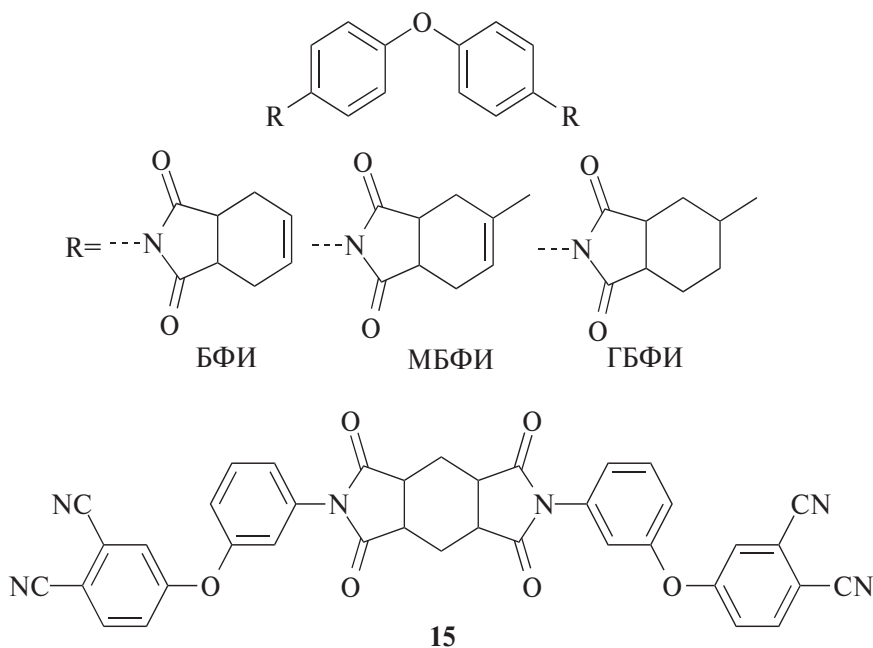


Рис. 5. Кривые ДСК полимеризации пропаргилсодержащего фталонитрильного мономера с различными катализаторами.

зации именно пропаргильных групп, влияют на температурные интервалы полимеризации, а также на ее интенсивность. Это отчетливо видно из положения и формы экзо-пиков на рис. 5в–5е.

Недавно принципиально иной механизм инициации фталонитрильных групп был описан в серии работ группой исследователей под руководством G. Yang [77–80]. В работе [77] было показа-

но, что алициклические фрагменты способны вступать в сополимеризацию с фталонитрилами. Позже было обнаружено, что наличие кратной связи в алицикле не является необходимым для инициации полимеризации и в качестве отвердителей могут выступать производные тетра- и гексагидрофтальмида разного строения [78].



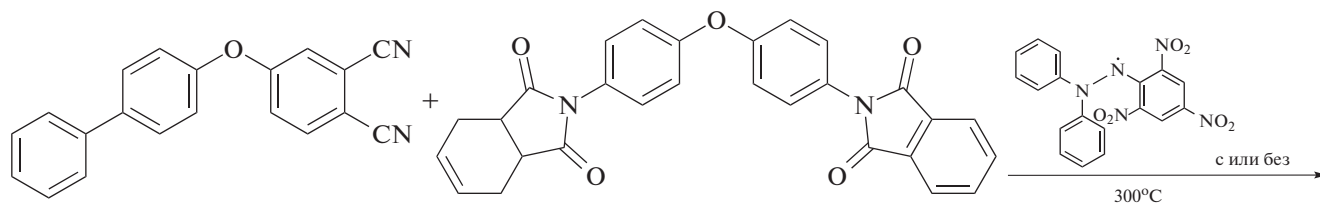
На основе этого открытия был синтезирован самоотверждающийся мономер **15**, исследована кинетика его полимеризации и оценены термические и механические свойства полимера. Поскольку мономер обладает крайне высокой температурой

плавления (279°C), первый этап полимеризации с образованием форполимера проводят при 280°C, который затем постотверждают при 375°C. Интересно, что по данным инфракрасной спектроскопии полимерная структура состоит из фталоциа-

ниновых и полииндолиновых фрагментов и не содержит триазинов, которые образуются при высокой температуре при отверждении ароматическими аминами и фенолами. Несмотря на высокие термические свойства ($T_{5\%} = 523^\circ\text{C}$, $T_c > 470^\circ\text{C}$), по данным ДМА полимер обладает чрезвычайно низкими механическими свойствами.

Отдельная работа [78] посвящена исследованию механизма инициации фталонитрилов али-

циклами. Ее авторы вводят новый термин для этого процесса – термическая синергетическая полимеризация [77], хотя суть термина не раскрывается, а другие упоминания в литературе отсутствуют. Изучение механизма реакции проводилось на модельной системе, состоящей из взятых в эквимольном соотношении алициклического и фталонитрильного мономера:



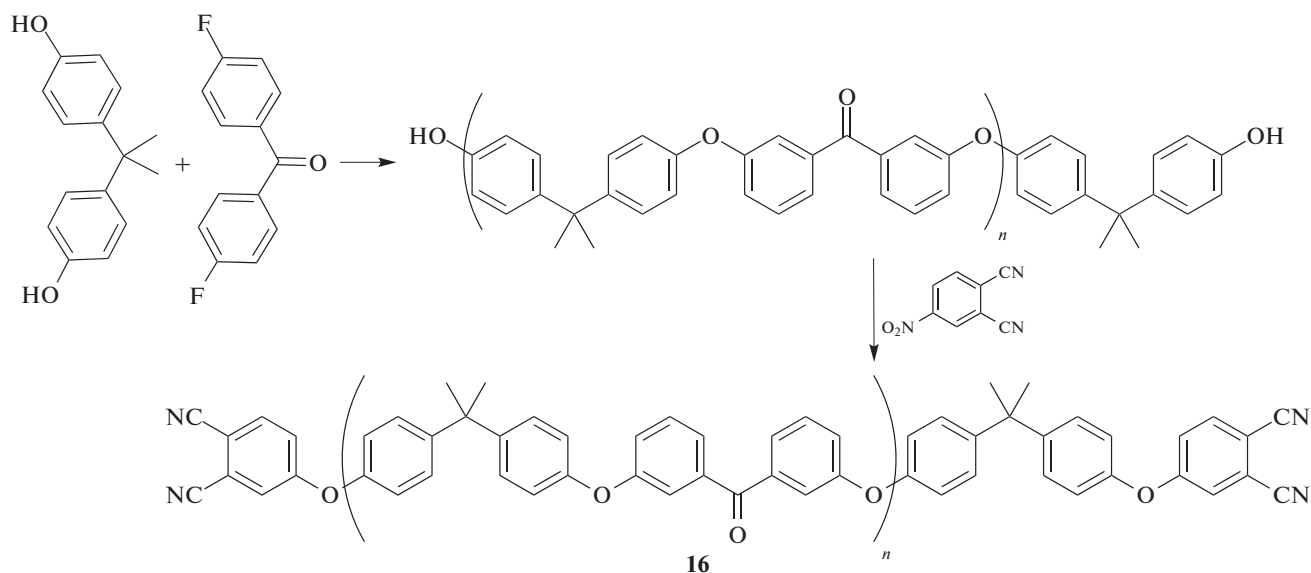
Приведенный в работе механизм предполагает радикальную атаку алицикла по нитрильной группе с образованием радикала изоиндолина, который инициирует дальнейшую полимеризацию. Для подтверждения возможности радикальной атаки по нитрильной группе авторы приводят ссылку на работу [81], в которой представлена схема, изображающая присоединение фенильного и циклогексильного радикала к нитрильной группе бензонитрила. Однако данная работа носит расчетно-теоретический характер, а приведенная схема, вероятно, содержит ошибку поскольку опирается на работу [82], в которой показано, что присоединение радикалов к бензонитрилу происходит исключительно в ароматическое кольцо. Для экспериментального доказательства радикального механизма активации фталонитрилов также приводится описание эксперимента с добавлением дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в качестве ловушки радикалов. При этом известно, что ДФПГ разлагается при плавлении при 129°C

[83], а полимеризацию проводят при 300°C . По приведенным в работе данным масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией разница между составом с ДФПГ и без него не очевидна. В итоге стоит отметить, что кроме указанных работ никаких упоминаний о возможности протекания радикальной полимеризации фталонитрильных групп нет.

ЛЕГКОПЛАВКИЕ ФТАЛОНИТРИЛЫ

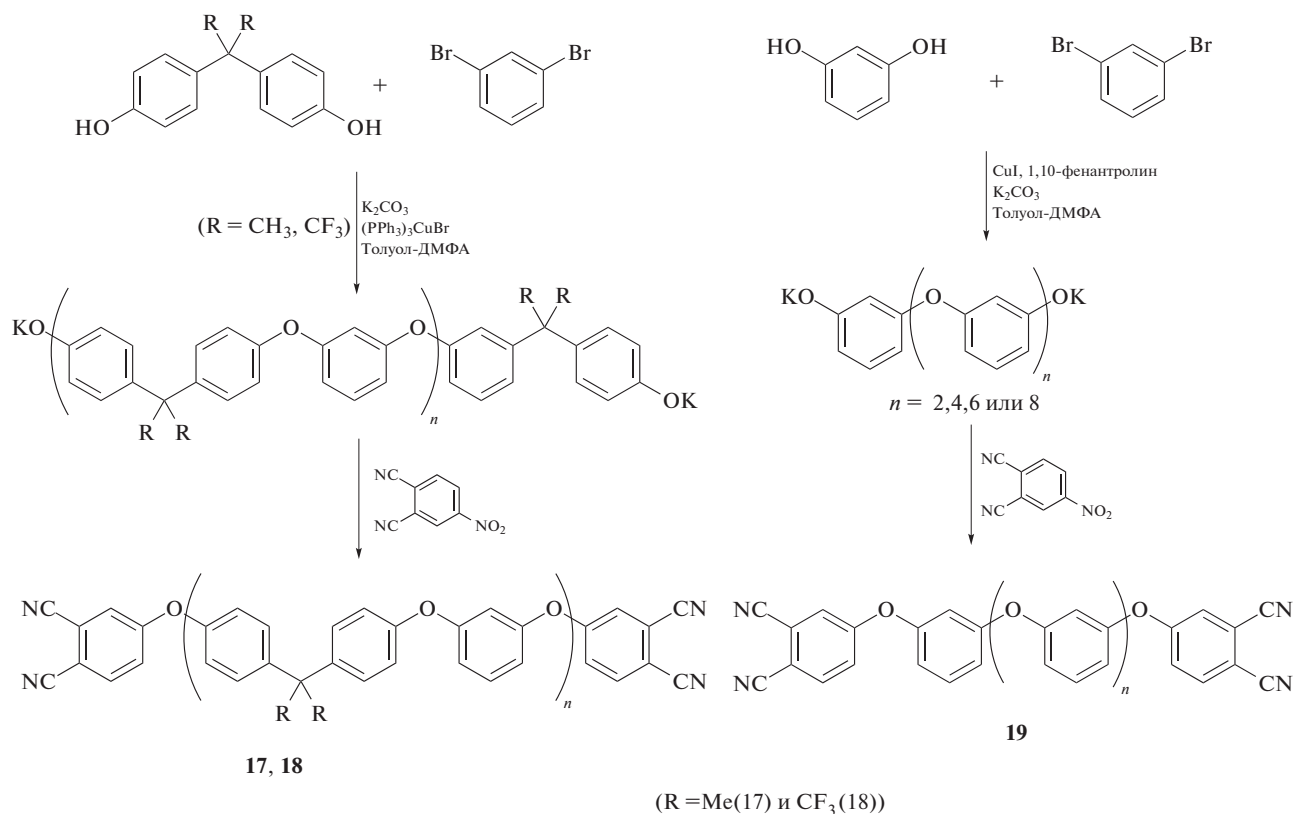
Для расширения технологического “окна” (т.е. разницы между температурой плавления и температурой начала полимеризации) фталонитрильных смол было предложено несколько подходов: синтез *бис*-фталонитрильных олигомеров, введение гибких мостиков, содержащих гетероатом, и приготовление смесей мономеров.

Впервые синтез олигомерного *бис*-фталонитрила описан в работе [84]. Ниже приведен пример синтеза данного соединения.



Целью работы было показать возможность получения мономеров с различной молекулярной массой, при этом не приводятся данные по механическим свойствам полимеров.

Позже было предложено несколько новых подходов к синтезу мономеров с мостиками из полиэфиркетона и полиэфира. Так, были получены фталонитрильные олигомеры на основе бисфенолов [85–87] и резорцина [88–90].

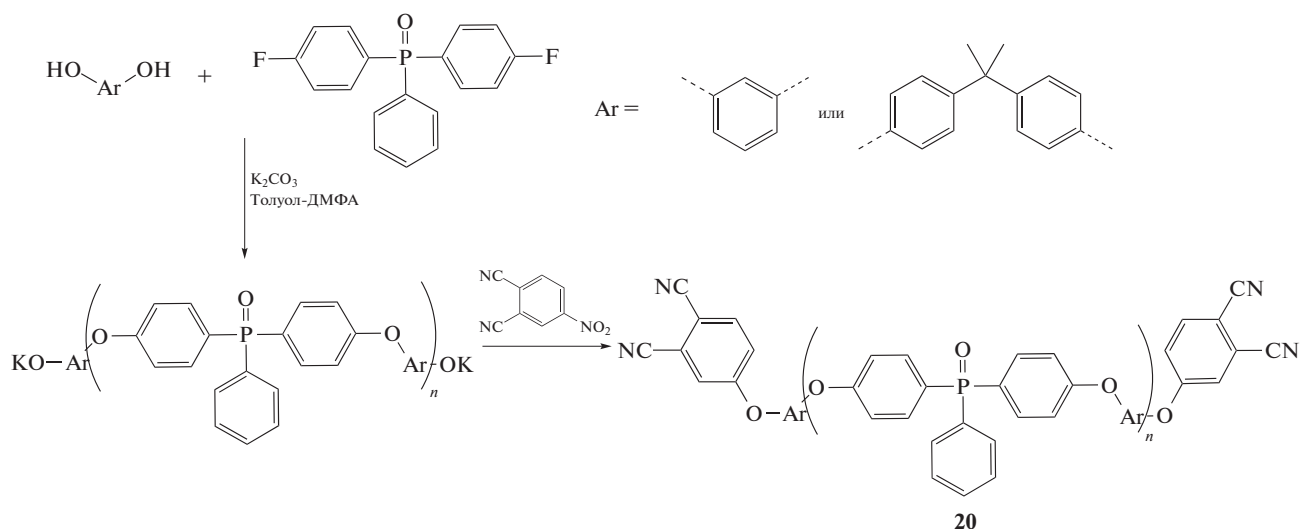


Новые олигомерные соединения обладают аморфной структурой, поэтому они характеризуются более низкой температурой стеклования по сравнению с температурой плавления низкомолекулярных аналогов [91]. Несмотря на низкие температуры стеклования (50–90°C), активная полимеризация этих олигомеров в присутствии ароматических диаминов начинается только при 250–270°C.

Показано, что при увеличении гибкости структуры линкера между концевыми фталонитрилами наблюдается снижение температуры стеклования. Однако с понижением T_c олигомеров уменьшается и устойчивость полимеров на их основе к повышенным температурам. Термические свойства отвержденных полимеров были несколько ниже, чем у классических бисфталонитрилов ($T_c = 350–400^\circ\text{C}$, $T_{5\%} < 500^\circ\text{C}$). По приведенным результатам ДМА модуль упругости полимеров при комнатной температуре со-

ставляет всего 1.1–1.3 ГПа. В итоге при модификации фталонитрилов олигомерными фрагментами возникает ряд трудностей. Во-первых, синтез олигомеров значительно сложнее по сравнению с меньшими молекулами, также становится необходимым контроль олигомерного состава. В ряде случаев выделение чистого продукта осложняется трудноотделимыми примесями. Во-вторых, внедрение олигомера в ядро фталонитрильного связующего может привести к повышению пластификации мономера, что в результате вызывает снижение теплоустойчивости и ухудшение механических свойств отвержденной матрицы.

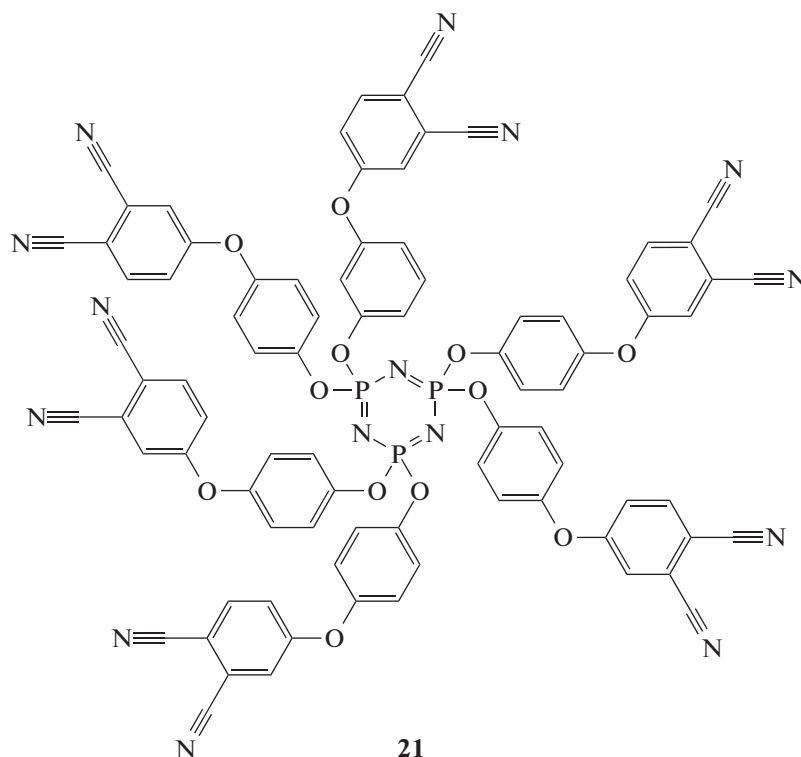
Отдельно стоит отметить олигомерные соединения, содержащие эфир триарилфосфиноксида [92]. Олигомеры разного строения были получены с резорцином или бисфенолом А по стандартной методике:



Как и в случае других олигомеров, фосфорсодержащие мономеры характеризуются низкими температурами стеклования ($75\text{--}90^\circ\text{C}$), при этом их активная полимеризация не происходит при температуре ниже 230°C . Полимеры на основе указанных соединений обладают лучшими механическими свойствами по сравнению с ранее по-

лученными олигомерами, а также проявляют повышенную термоокислительную стабильность.

Другим интересным примером низкоплавкого олигомера, содержащим фосфор, является гексафталонитрил 21 на основе фосфазенового цикла [93].



Основным его преимуществом является высокий зольный остаток, однако ввиду высокой стоимости и сложности синтеза, а также сравнительно высокой температуры стеклования ($T_c = 87^\circ\text{C}$),

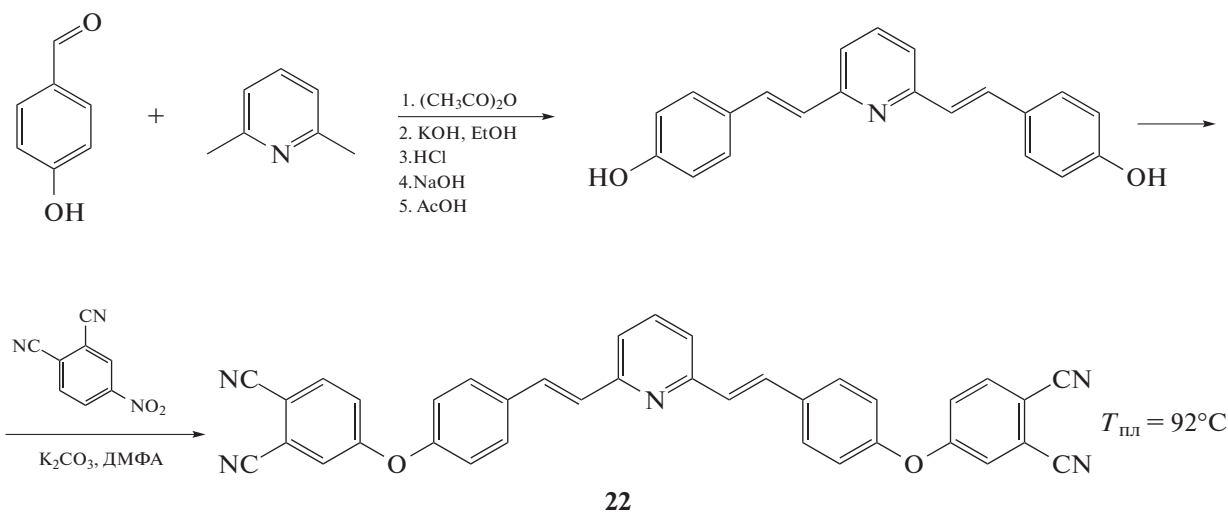
данные фталонитрильные мономеры не представляют интереса для практического применения.

Дальнейшая эволюция структур олигомеров, несущих фталонитрильные группы, развивалась с

целью повышения термической и термоокислительной стабильности полимеров на их основе. Наибольший прирост в устойчивости оказался у мономеров с азотосодержащими гетероциклами. Так, была получена серия мономеров с 1,3,5-триазиновыми [94–96], пиразиновым [97] циклами и

мостиком, содержащим фталозиновый фрагмент [98, 99].

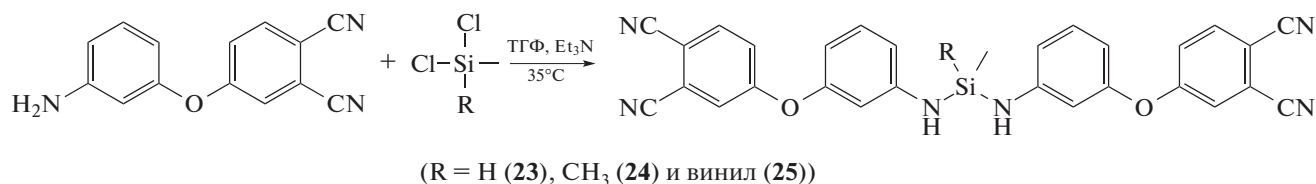
Расширить технологическое “окно” мономеров удалось путем введения в их структуру дивинилпиридинового фрагмента [100]. Новый мономер был получен, исходя из 2,6-диметилпиридина, с выходом в 32%.



Несмотря на относительно низкую температуру плавления, расплав мономера в диапазоне температур 130–210°C характеризуется весьма высокой вязкостью (более 1.5 Па·с). Полимер, полученный с 9 в качестве инициатора, демонстрирует механические и термические свойства на уровне классических бисфталонитрилов.

Другим подходом к снижению температуры размягчения мономеров стало введение в их структуру гетероатомов, таких как кремний и

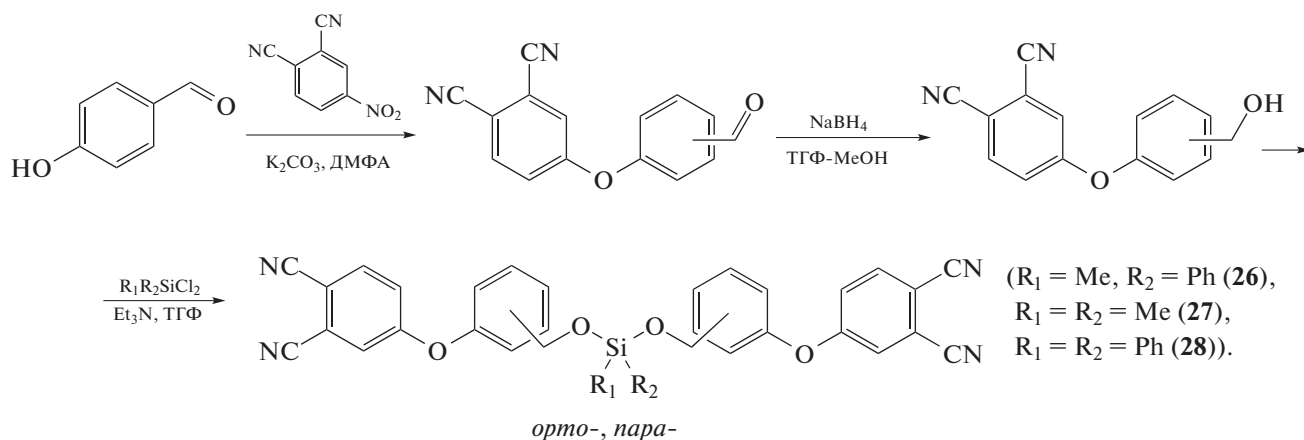
фосфор. Впервые введение кремниевого фрагмента в структуру фталонитрильного мономера осуществили взаимодействием 4-(4-аминофенокси)фталонитрила и дихлорсиланов [101]. Прямым взаимодействием реагентов в присутствии триэтиламина в качестве основания удалось с высоким выходом получить ряд кремнийсодержащих мономеров, демонстрирующих рекордно низкие на тот момент температуры плавления 40–59°C:



Полученные мономеры содержат активную группу NH с донорным заместителем и поэтому способны к самопроизвольной полимеризации уже при 170°C. Использование силанового линкера позволило значительно расширить технологический интервал с сохранением термических свойств отвержденной матрицы на уровне классических фталонитрилов ($T_c > 450^\circ\text{C}$, $T_{5\%} > 550^\circ\text{C}$).

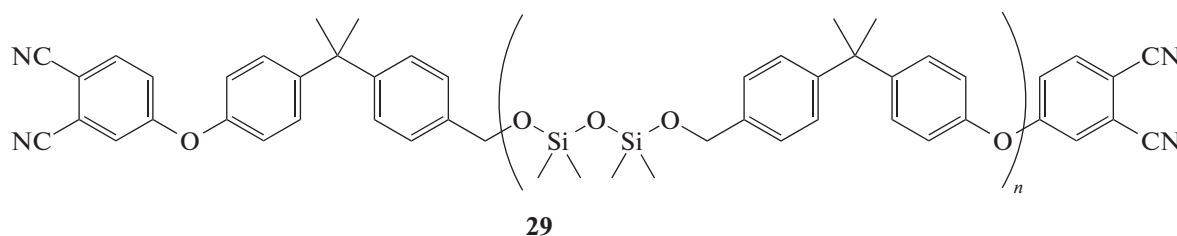
В отличие от аминоксодержащих соединений силоксановые эфиры фенолов, несущих фталонит-

рильные группы, оказались неустойчивы: гидролиз происходит даже в присутствии влаги воздуха [31]. Значительного расширения технологического интервала удалось достичь благодаря получению бензиловых эфиров силоксанов [13, 102, 103]. В ходе работы был получен ряд новых кремнийсодержащих мономеров с $T_c = -1...+27^\circ\text{C}$ с сохранением термических свойств отвержденной матрицы на характерном для фталонитрилов уровне.



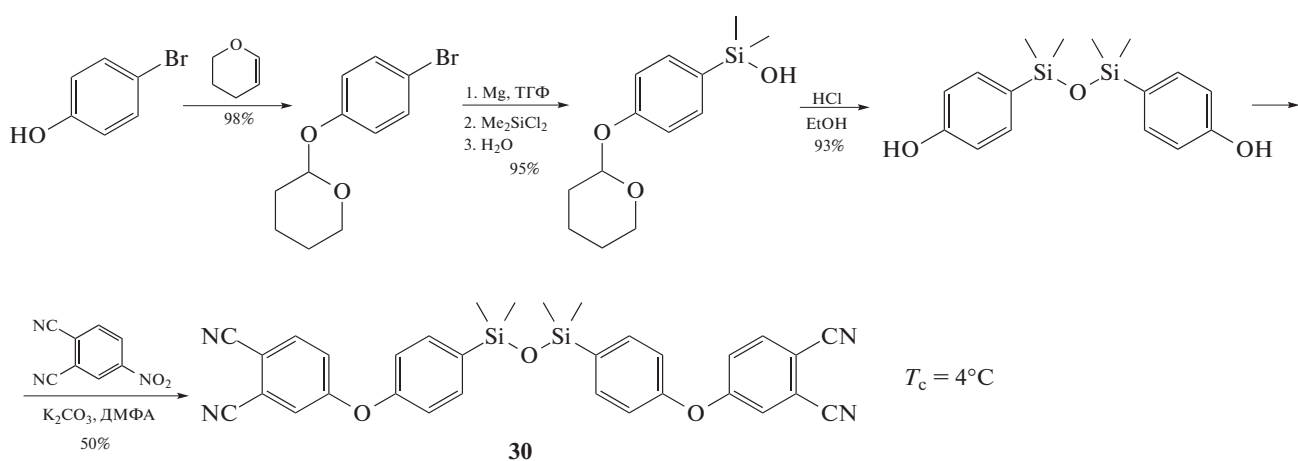
Основным недостатком полученных мономеров является сложность синтеза, связанная с необходимостью восстановления альдегидной группы, что приводит к низкой технологичности процесса при масштабировании.

Позже было предложено использование олигомеров, содержащих, в том числе, кремниевый фрагмент, обладающих температурой стеклования $T_c = 35\text{--}60^\circ\text{C}$



Однако термические свойства отвержденной матрицы оказались существенно ниже опубликованных ранее данных для классических фталонитрилов (табл. 5) [104].

Значительного снижения температуры стеклования вплоть до 4°C удалось достичь введением в структуру мономера дисилоксанового фрагмента [105].



Полимер на основе этого соединения демонстрирует высокие термические свойства на уровне классических бисфталонитрилов, сохраняя при этом высокую устойчивость к гидролизу.

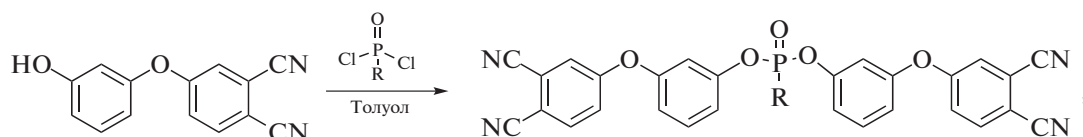
Помимо кремниевого фрагмента было также предложено введение в мономер фосфорсодержащих групп [92]. В ходе работы был получен фосфорсодержащий мономер с $T_c = 75^\circ\text{C}$. Основ-

Таблица 5. Общие сведения о фталонитрильных мономерах и отвержденных матрицах

Образец, №	Мономер	Отвержденная матрица			Литература
	$T_{пл(с)}$, °C	T_c , °C	$T_{5\%}$, °C (воздух/N ₂)	Коксовый остаток, %	
3	194–200	>450	450/490	72	[23]
5	235–238	>450	460/500	68	[23]
1	235	>450	500	71	[23]
2	185–190	>450	527	70	[50]
17	60	>550	–	78	[89]
19	42	270	486/493	62	[90]
22	92	>400	505/524	48	[100]
24	59	>450	558/539	80	[101]
25	40	>450	543/541	82	[101]
23	42	>450	562/570	83	[101]
29	35	210	420	58	[104]
20	75	>450	490/490	65	[92]
21	87	>380	510/530	83	[93]
32	21	455	524/523	80	[31]
26	–1	413	527/545	81	[102]

ным наблюдением была меньшая потеря массы при нагревании на воздухе по сравнению с классическими фталонитрильными полимерами, что свидетельствует о большей термоокислительной стабильности полимерной матрицы.

Дальнейшее изучение фосфорсодержащих фталонитрилов привело к получению мономеров с T_c близкой к мономерам, модифицированных кремнием. Ниже приведена схема синтеза легкоплавких фосформодифицированных фталонитрилов

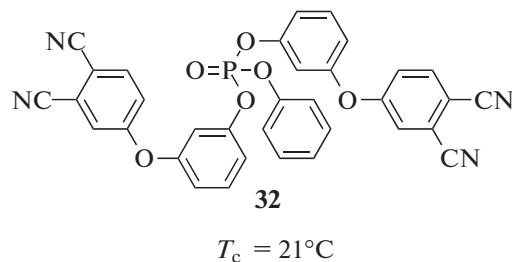
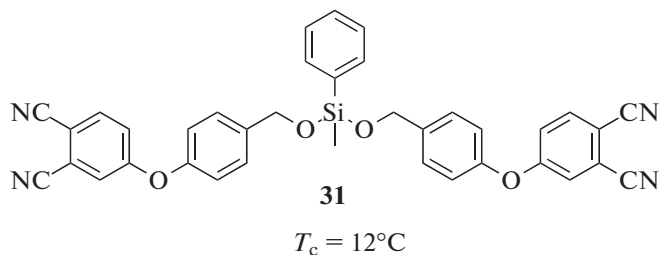


где R = Ph, OPh, OMe, O*n*Bu, OiPr.

Была выявлена закономерность: с увеличением длины углеродной цепи в ядре происходило уменьшение T_c . Были изучены и термические свойства мономеров: потеря в свойствах не обнаружили [31]. Ввиду присутствия фосфатной группы было важно изучить гидролитическую устойчивость полученных мономеров. В работе [106] было выяснено, что гидролиз фосфатов происходит активно только в щелочной среде и практически прекращается с понижением pH до 4, что дает возможность масштабировать синтез фосфатсодержащих мономеров. Существенным плюсом также стала повышенная устойчивость реактопластов к окислению. Авторы исследования связывают это явление с антипиреновыми свойства-

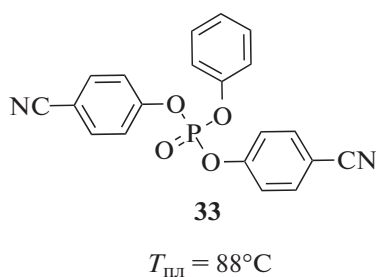
ми фосфатной группы, установленными при исследовании горючести композитов [107, 108].

Еще один подход к повышению технологичности фталонитрильных связующих заключается в использовании сразу нескольких мономеров, которые способны к образованию эвтектической смеси с низкой температурой плавления. Для практического применения в изготовлении композитов смесь должна обладать также низкой вязкостью в широком диапазоне температур. Поэтому обычно одним из компонентов таких смесей являются низкоплавкие мономеры, которые выступают в роли активного разбавителя связующего. Связующие на основе кремний- и фосфорсодержащих мономеров



имеют низкую вязкость расплава (<250 мПа с) при температуре выше 120°C [31, 108, 109]. Применение именно этих смесей позволило впервые осуществить пропитку армирующего наполнителя энергоэффективным методом вакуумной инфузии.

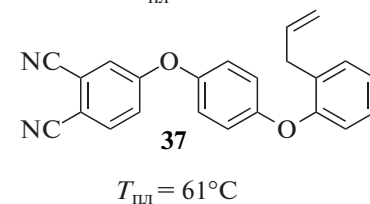
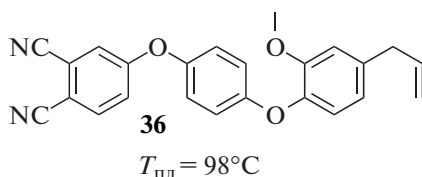
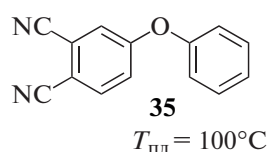
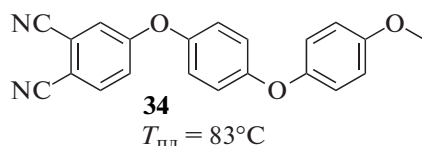
В качестве активных разбавителей также использовали соединения, не содержащие фталонитрильные группы, но способные к сополимеризации с ними. Применение цианофенольного фосфата



позволило получить связующие с температурой стеклования $-2...+10^\circ\text{C}$ в зависимости от содержания разбавителя. Интересно, что даже при содержании 50 мас. % соединения 33 в смеси полимер на основе этого связующего демонстрирует механические и термические свойства на уровне классических бисфталонитрилов [110]. Как и

фосфорсодержащие фталонитрилы, фосфат 33 оказался устойчив к гидролизу в кислой и нейтральной среде [111].

Монофталонитрильные соединения также нашли применение в качестве активных разбавителей:



Смеси на их основе с классическими бисфталонитрилами плавятся при $120-150^\circ\text{C}$, однако вязкость расплава превышает 1 Па с, что ограничивает спектр технологий их переработки [37, 112]. Кроме того, полимеры на их основе значительно превосходят по механическим свойствам аналоги из легкоплавких олигомерных соединений.

Таким образом, в литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных

синтезу и исследованию свойств фталонитрилов различного строения (табл. 5).

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СМОЛ

Механические и термомеханические свойства фталонитрильных смол зависят от множества факторов, таких как структура мономера, темпе-

ратурный режим отверждения, тип используемого отвердителя и т.д. Поскольку существует множество вариаций всех указанных параметров, провести сравнение между всей литературной информацией становится сложно, зачастую работы разных авторов отличаются более чем варьированием одного параметра. В связи с этим мы рассмотрим общие закономерности, однозначно прослеживаемые между всеми данными.

В работе [39] исследованы механические свойства полимеров на основе классических бисфталонитрилов. Полимеризацию проводили без использования каких-либо отвердителей в течение 6 дней непрерывного нагревания при 280°C. Механические свойства исследовали при комнатной температуре и сравнивали полученные параметры с коммерческой эпоксидной смолой Narmco 5208 (табл. 6). Значения механических характеристик довольно сильно разнятся от мономера к мономеру, но в среднем находятся выше или на том же уровне по сравнению с эпоксидной смолой.

Авторы другой работы [25] изучали влияние режима отверждения на свойства смолы. Исследователи отверждали мономер 1 в присутствии 1 мас. % 4,4'-метиленадианилина (МДА) в четырех разных режимах. Образец А был получен в результате нагревания при 260°C в течение 16 ч с последующей выдержкой на 300°C в течение 15 ч, образец В – нагреванием образца А при 350°C в течение 4 ч, а образцы С и D – нагреванием образца В при 375°C в течение 4 и 24 ч соответственно. Результаты динамо-механического анализа показали, что образец А обладал наибольшим модулем упругости (~3.3 ГПа), но терял 90% от этого значения при нагревании до 375°C, претерпевая расстекловывание в районе 290°C. Остальные образцы имели меньший модуль упругости (2.0–2.5 ГПа). Наиболее интересным результатом стало то, что модуль упругости образцов С и D в значительной степени сохранялся вплоть до 375°C, свидетельствуя о том, что их температура стеклования лежит за этим пределом. Это означает, что повышение температуры постотверждения смолы увеличивает ее жесткость при повышенных

температурах и снижает подвижность звеньев полимера. Авторы логично связывают эти явления с ростом степени сшивки смолы.

В другой работе [47] было исследовано влияние различных ароматических аминов на температуру стеклования и модуль упругости смол из мономера 1. Результаты показали, что использование *m*-АФБ в случае отверждения при 280°C обеспечивает немного более высокий модуль упругости смолы, чем в случае других отвердителей. Также смола, полученная с использованием *m*-АФБ обладала температурой стеклования на ~50°C выше, чем остальные. При постотверждении смол при температуре 350°C указанные выше различия сглаживались: свойства смол становились почти идентичными для отвердителей *m*-АФБ и *p*-БАФС. Исследователи связывают это с более высокой активностью *m*-АФБ, в результате чего больше функциональных групп вступает в полимеризацию при более низкой температуре отверждения. При повышении температуры степень превращения функциональных групп достигает определенного предела, величина которого при использовании отвердителей разного строения примерно одинакова.

Механические свойства смол на основе олигомерных фталонитрилов сильно зависят от количества и типа мостиковых групп [89, 92, 113]. Авторы работы [113] изучили полимеризацию смол на основе олигомеров с разной длиной алифатического мостика (от 6 до 36 звеньев). Отверждение проводили при 220°C в течение 24 ч без использования отвердителей. С ростом длины мостика между фталонитрильными фрагментами наблюдалось падение модуля сдвига отвержденной смолы и понижение ее температуры стеклования (табл. 7).

Механические свойства смол на основе этих олигомеров оказались не такими высокими, как у смол на основе классических бисфталонитрилов, но сохранялись до более высоких температур. В работе [89] был выполнен ДМА смол на основе олигомеров 38 и 39:

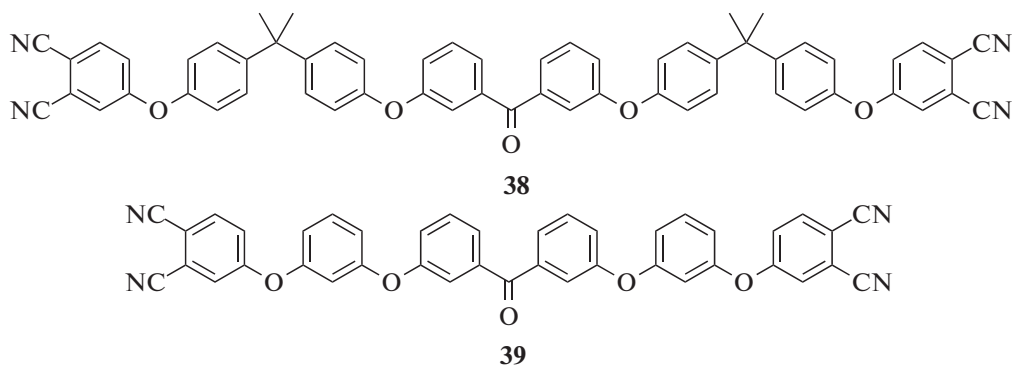


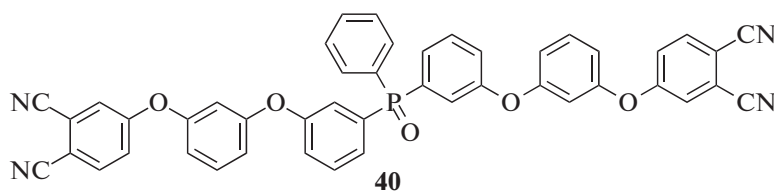
Таблица 6. Механические характеристики смол на основе фталонитрилов “второго поколения”

Смола	Трещиностойкость, G_{IC} , Дж/м ²	Модуль упругости, ГПа	Модуль сдвига, ГПа	T_c , °С
3	99	3.92	1.20	320
4	202	2.25	1.32	300
1	140	4.35	1.22	300
5	53	4.02	1.25	225
Эпоксидная смола 5208	76	3.89	1.25	260

Отверждение проводили в присутствии 3 мас. % *n*-БАФС в инертной атмосфере по следующей программе: 12 ч при 270°С, 3 ч при 300°С, 6 ч при 350°С, 8 ч при 375°С и 8 ч при 425°С. По данным ДМА [89] модуль упругости оказался меньше 2 ГПа в обоих случаях, но его значение сохранялось вплоть до 450°С. Это свидетельствует о том, что

значение температуры стеклования смолы выше 450°С.

В литературе представлены примеры, где за счет строения мономера авторам удавалось добиться более высокого модуля упругости, но эти свойства не сохранялись при высоких температурах. В работе [92] исследованы свойства смол на основе фосфорсодержащего олигомера



Отверждение проводили в присутствии 3 мас. % *n*-БАФС следующим образом: 12 ч при 270°С, 4 ч при 300°С, 4 ч при 350°С и 8 ч при 375°С. Модуль упругости полученной смолы при комнатной температуре оказался выше, чем у смол на основе других олигомеров (2780 МПа), но падал в ~5 раз при нагревании до 400°С.

Механические и термомеханические свойства смол на основе легкоплавких мономеров с гетероатомами исследованы в работах [13, 103, 109]. Авторами был получен большой массив данных по свойствам смол на основе мономеров с гетероатомами, при этом условия их отверждения были идентичными: 4 мол. % *m*-АФБ, отверждение при 200°С и постотверждение при 375°С.

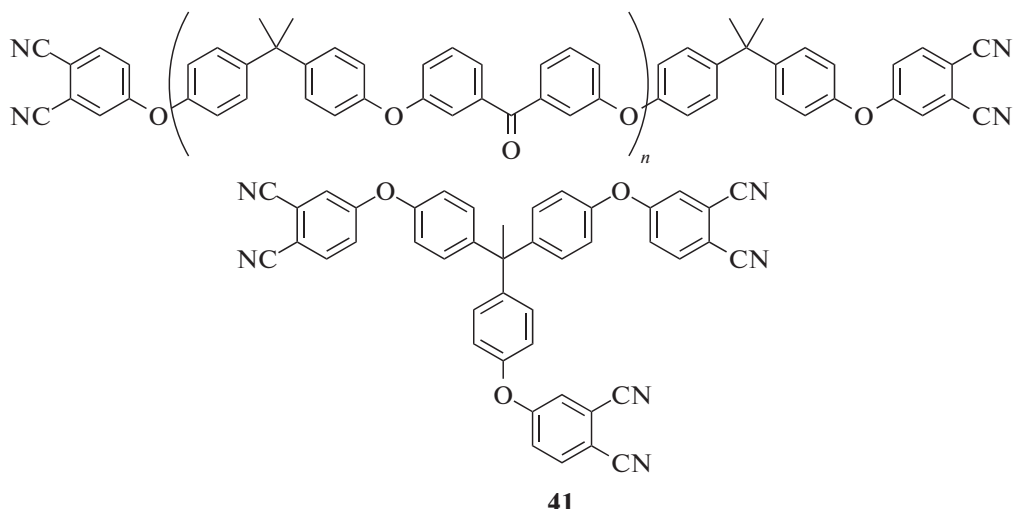
Механические свойства смол на основе силкоановых мономеров оказались относительно невысокими для класса фталонитрилов ($E = 2.6$ ГПа). Механическое испытание смол на основе фосфатных мономеров было затруднено высокой хрупкостью смолы, в связи с этим их тестировали в смеси с другими фталонитрилами. Добавки фосфорсодержащих мономеров значительно сказывались на механических свойствах отвержденных матриц и позволили достичь высоких значений модуля упругости (4.4–5.7 ГПа). Смолы из фосфорсодержащих мономеров, продемон-

стрировали комплексное превосходство над классическими бисфталонитрилами и коммерческим полиимидным связующим.

Механические свойства реактопластов зависят от степени сшивки макромолекулярных цепей. В олигомерных соединениях расстояние между функциональными группами значительно больше, чем в классических бисфталонитрилах, что приводит к меньшей плотности сшивки и, как следствие, пониженным механическим свойствам. В работе [114] исследовали смеси фталонитрильного олигомера и трифункционального мономера 41 в разных соотношениях.

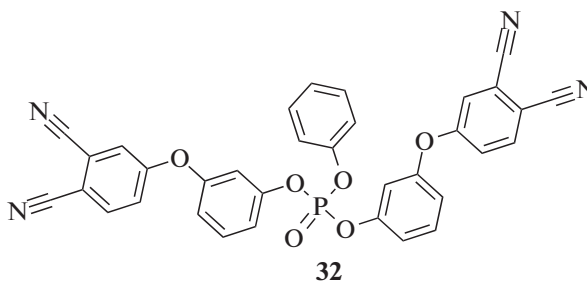
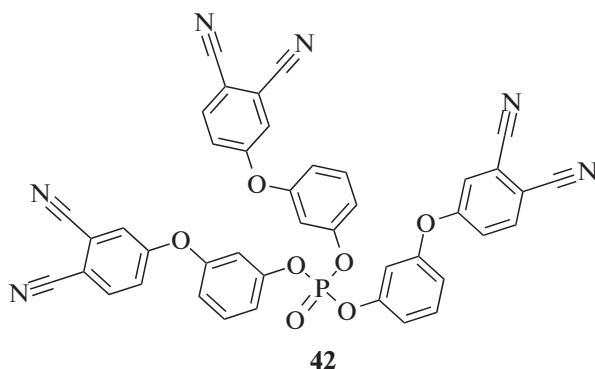
Таблица 7. Изменение модуля сдвига смолы с ростом количества звеньев в алифатическом мостике мономера

Количество звеньев олигомера	Модуль сдвига, ГПа	T_c , °С
6	1.6	350
10	1.2	286
22	0.7	110
36	0.3	90



В результате было показано, что при увеличении концентрации олигомера в смеси, модуль упругости отвержденного образца уменьшается. Интересно, что смола, отвержденная при 375°C, с 75 мас. % содержанием трифункционального мономера демонстрирует довольно низкий модуль упругости (1.4 ГПа против 1.2 ГПа у чистого олигомера). В другой работе этот же трифункциональный мономер, отвержденный до максимальной температуры в 400°C, имел модуль упругости 3.7 ГПа [33].

Наибольшего прироста механических свойств удалось добиться, применяя трифункциональный мономер на основе фосфата. Хотя сам мономер обладает относительно высокой температурой плавления в 172°C, его смеси с дифункциональным аналогом представляют собой аморфные смеси с температурами стеклования 28–43°C в зависимости от соотношения компонентов. Лучшие результаты по механическим свойствам достигаются для смеси мономеров 42 и 32 в соотношении 4 : 1.



Полимер, полученный после отверждения этой смеси до максимальной температуры 375°C, продемонстрировал рекордно высокий модуль упругости в 7.2 ГПа, что является максимальным описанным значением для реактопластов [115]. По данным ДМА температура стеклования полимера превышает 450°C, при этом модуль упругости при 400°C составляет ~4 ГПа.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ФТАЛОНИТРИЛЬНЫМИ СВЯЗУЮЩИМИ

Механические свойства композиционных материалов зависят от различных факторов, вклю-

чая параметры переработки (время, температура и давление), ориентацию армирующего волокна, качество препрега, условия постотверждения, состав композита, его пористость и т.д. Несмотря на то, что поиск новых мономеров ведется в основном с целью улучшения технологичности фталонитрильных смол при формовании ПКМ, в подавляющем большинстве работ композиты формовали из препрегов, полученных пропиткой наполнителя раствором связующего [112, 116, 117, 120, 122, 126–146]. Чтобы можно было сравнивать результаты исследований между собой, ниже приводится обзор композитов с фталонитрильными матрицами, структурированный в зависи-

мости от типа наполнителя и направлений армирования.

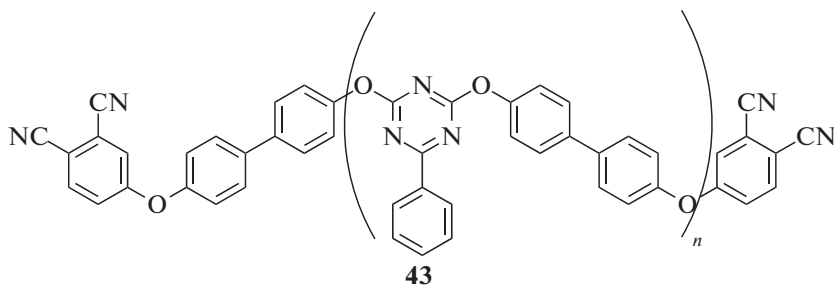
*Однонаправленные углепластики
с фталонитрильными матрицами*

Как и в случае с разработкой связующих, первые опыты по получению ПКМ с фталонитрильными матрицами были выполнены группой Т. Келлера. В работе [52] описан углепластик на основе мономера 1 и однонаправленной углеродной ленты из волокна марки Hexcell IM7 12K. Из-за высокой температуры плавления мономера (234°C) для получения связующего проводили форполимеризацию: в расплав мономера при 250°C был добавлен инициатор полимеризации *m*-АФБ в количестве 2.1 мас. %. После интенсивного перемешивания при 250°C в течение 15 мин получали связующее с $T_c \sim 80^\circ\text{C}$, растворимое в органических растворителях. Содержание инициатора было выбрано на основании времени желирования препрега, при концентрациях диамина 4–5% полимер образовывался за 5 мин, что не позволяло полностью пропитать армирующий наполнитель, в то же время концентрация около 2% обеспечивала время желирования в районе 1 ч. Раствор форполимера наносили на углеродную ленту, и из полученного препрега формовали композит горячим прессованием (250°C) при давлении 13 бар и постотверждали по ступенчатой программе с максимальной температурой 325°C или 375°C. При этом значительной разницы в механических свойствах композитов, постотвержденных при разной температуре, не наблюда-

лось, однако разница в температуре стеклования была существенной – 350°C и >450°C соответственно. В работе [51] изучали влияние природы отвердителя на свойства углепластиков с матрицей на основе 1. Углепластики получали в автоклаве при давлении 14 бар с конечной ступенью отверждения 8 ч при 375°C. Результаты исследований показали, что *m*-АФБ и *n*-БАФС в качестве инициаторов полимеризации оказывают влияние только на реологию смолы и оптимизацию цикла отверждения, тогда как механические свойства материалов изменяются не сильно. При этом в работе впервые проведены исследования механических свойств углепластиков с фталонитрильными матрицами при повышенных температурах. Величина прочности межслоевого сдвига при 316 и 371°C составляла около 65 МПа, что равно примерно 70% от значения при комнатной температуре (табл. 8).

Несмотря на то, что механические свойства однонаправленных углепластиков с матрицей на основе 1 до сих пор являются наилучшими из всех, представленных в литературе для однонаправленных композитов, процесс их получения наглядно продемонстрировал все недостатки фталонитрильных связующих первого поколения: необходимость форполимеризации для снижения T_c связующего и растворный метод пропитки препрегов.

В работах [94, 95] было предложено использовать матрицы на основе олигомеров, содержащих триазиновый фрагмент в ядре.



Из-за высоких температур плавления олигомеров (>200°C) процесс получения композитов требовал форполимеризации тугоплавких олигомеров в присутствии 5% *n*-БАФС при 250°C. Раствор форполимера в ДМФА использовали для пропитки углеродного волокна T700, которое впоследствии наматывали на прямоугольную раму для создания однонаправленного препрега. Композиты отверждали в оснастке при 280°C и давлении 25 бар и постотверждали в свободном виде с максимальной температурой 375°C.

Прочность и модуль упругости композитов при изгибе немного уступали значениям, полученным ранее группой Т. Келлера, но, тем не менее, оказались на достаточно высоком уровне (табл. 9). В то же время из-за высокой подвижности олигомерных цепей при 450°C композит сохранял только 15 и 51% от исходной прочности при изгибе и при межслоевом сдвиге соответственно.

Однонаправленный углепластик получали в работе [108] методом пропитки в форме под давлением. Использовали связующее, состоящее из

Таблица 8. Механические свойства однонаправленных углепластиков с фталонитрильными матрицами

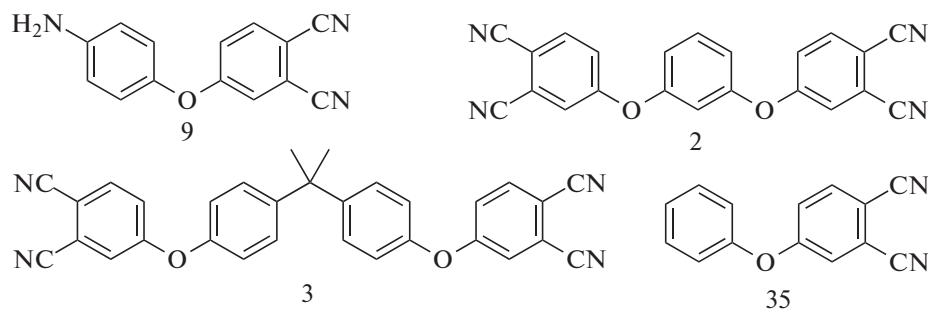
Связующее/ наполнитель	Максимальная температура пост- отверждения	Прочность при растяжении		Прочность при изгибе		Прочность при межслоевом сдвиге τ_{13} , МПа	Литера- тура
		σ_{11}^+ , МПа	E , ГПа	σ_f , МПа	E , ГПа		
1 + АФБ/углеродная лента "IM7", 0°	375°C, 4 ч	2000	183	2350	174	85	[52]
1 + АФБ/углеродная лента "IM7", 90°	375°C, 4 ч	41	10	80	11	—	[52]
1 + <i>n</i> -БАФС/углеродная лента "IM7"	375°C, 8 ч	1975	159	2287	144	93	[51]
43/Углеродная лента из волокна T700	375°C, 8 ч	—	—	1339–1855 (25°C)/ 255 (450°C)	113–164	71 (25°C)/ 36 (450°C)	[94]
2 + 31 + 32 + АФБ/углеродная лента из волокна IMS65 24k	375°C, 8 ч	—	—	—	—	72 (25°C)/ 61 (300°C)	[108]

смеси мономеров 2, 31 и 32. Полученный углепластик схожей величиной прочности при межслоевом сдвиге, что и описанный в работах [94, 95], но провести сравнение по другим показателям не представляется возможным из-за расхождения в типе испытаний. В работе [108] приводятся также величины прочности на сжатие (767 МПа при 25°C и 515 МПа при 300°C) и при сдвиге в плоскости. Однако стоит отметить низкую воспламеняемость композита: кислородный индекс составляет более 80%, что существенно выше опубликованных значений кислородного индекса для других углепластиков. Для композитов с матри-

цами на основе фенолформальдегидных смол он равен ~ 55%.

Углепластики из препрегов на основе углеродной ткани по растворной технологии

Углепластики с использованием ткани в большинстве описанных случаев также получали через раствор связующего. В работе [112] описаны углепластики на основе углеродной ткани МТ300 (атлас из 5 жгутов), пропитанной раствором многокомпонентного связующего ФНС-1:



Введение нескольких мономеров в состав связующего позволяет получать легкоплавкие смеси для улучшения технологичности [109, 118], но даже несмотря на использование в качестве реактивного разбавителя 4-феноксифталонитрила, композиты формовали в автоклаве (8 бар) из препрега, полученного по растворной технологии.

Было изучено влияние максимальной температуры постотверждения (315, 330, 350 и 375°C) на механические свойства композитов. Показано, что при увеличении температуры постотвержде-

ния до 350°C и выше в матрице начинают появляться трещины в поперечном направлении к плоскости армирования. Эта картина характерна для композитов с матрицами с высокой степенью сшивки, и объясняется высокой химической усадкой реактопласта. Таким образом, повышение температуры постотверждения приводит к ухудшению механических свойств композита (табл. 10). Такое же влияние температуры постотверждения на свойства углепластиков наблюдалось и в других работах [107, 119].

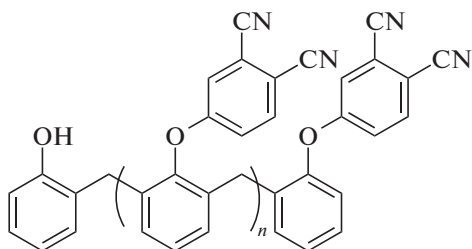
Таблица 9. Механические свойства ПКМ с фталонитрильными матрицами, полученных из препрегов на основе стеклянных тканей (Е-стекло)

Связующее/наполнитель	Пост-отверждение	Прочность при изгибе		τ_{13} , МПа	Литература
		σ_f , МПа	E , ГПа		
1+АФБ	325°C, 8 ч	834	31	–	[126]
1+АФБ	375°C, 4 ч	819	32.9	54	[126]
3+БФА (2:2)	300°C, 4 ч	571	–	–	[127]
3+ДДС+ДГБФ	320°C, 2 ч	601	21.7	–	[128]
3+ДДС+ДГБФ/оксид кремния	320°C, 2 ч	≤650	≤24.9	–	[128]
1+49 (1:2)+ZnCl ₂ +ДДС	370°C, 2 ч	670 (25°C), 310 (400°C)	27 (25°C) 16 (400°C)	85	[129]
ФНС-4П	330°C	–	–	53 (25°C), 28 (350°C)	[123]

Таблица 10. Механические свойства углепластиков, полученных на углеродной ткани из препрегов

Связующее/наполнитель	Максимальная температура постотверждения	Прочность при изгибе σ_f , МПа	Прочность при сжатии σ_{11} , МПа	Прочность при межслоевом сдвиге τ_{13} , МПа	Ударная прочность по Изоду, кДж/м ²	Литература
ФНС-1/углеродная ткань МТ300	315°C, 2 ч	633 (25°C) 206 (400°C)	455 (25°C) 89 (400°C)	30 (25°C) 15 (400°C)	–	[112]
ФНС-1/углеродная ткань МТ300	330°C, 2 ч	675 (25°C) 301 (400°C)	350 (25°C) 140 (400°C)	26 (25°C) 13 (400°C)	–	[112]
ФНС-1/углеродная ткань МТ300	350°C, 2 ч	575 (25°C) 356 (400°C)	390 (25°C) 213 (400°C)	21 (25°C) 14 (400°C)	–	[112]
ФНС-1/углеродная ткань МТ300	375°C, 2 ч	517 (25°C) 414 (400°C)	329 (25°C) 239 (400°C)	26 (25°C) 16 (400°C)	–	[112]
44/углеродная ткань Т-300	350°C, 3 ч	370	65	20	–	[120]
46/углеродная ткань Т-300	350°C, 3 ч	250	32	17	–	[120]
46/углеродная ткань Т-300	330°C, 3 ч	147	–	15	75	[121]
46+10% 47/углеродная ткань Т-300	330°C, 3 ч	324	–	23	128	[121]
46+20% 47/углеродная ткань Т-300	330°C, 3 ч	483	–	40	186	[121]
46+30% 47/углеродная ткань Т-300	330°C, 3 ч	257	–	22	100	[121]
46+30% 48/углеродная ткань Т-300	330°C, 3 ч	284	–	19	119	[121]
ФНС-4П/углеродная ткань 22502	330°C, 8 ч	–	548	41 (25°C) 26 (400°C)	–	[123]

В цикле работ группы Р. Наира были изучены новолачные фталонитрильные смолы, замещенные фталонитрилом по гидроксильным группам в качестве матриц для получения углепластиков [120].



Название	Степень замещения гидроксильных групп
44	44 %
45	87 %
46	99 %

Используя раствор олигомеров с различной степенью замещения гидроксигрупп в метилэтилкетоне, получали препреги на основе углеродной ткани марки Т-300 (70 мас. %). Листы препрега сушили под вакуумом при температуре 60°C и отверждали в оснастке с максимальной температурой 350°C. Была изучена зависимость свойств ПКМ от содержания фталонитрильных групп в связующем и было показано возрастание термических и падение механических свойств композитов. Прочность на сжатие ПКМ с матрицей 44 (65 МПа) оказалась почти в 2 раза выше, чем у композита с матрицей 46 (30 МПа). Авторы работы связывают это с улучшением адгезии матрицы к волокну с увеличением концентрации групп ОН и с тем, что степень сшивки реактопласта с более высоким содержанием фталонитрильных групп намного выше, что приводит к увеличению хрупкости матрицы. Стоит отметить, что уровень прочности описанных в работе композитов при сжатии и межслоевом сдвиге по сравнению с другими описанными ПКМ находится на значительно более низком уровне (табл. 9), и исходя из представленных в работе кривых ТГА можно предположить частичную карбонизацию матрицы в процессе постотверждения при 350°C. Известно, что прочность на сжатие углерод-углеродного материала, полученного карбонизацией

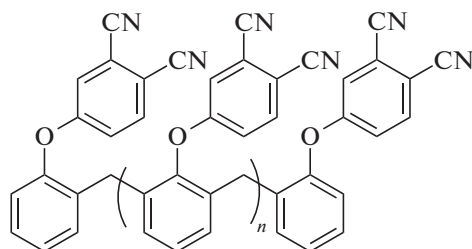
углепластика с фталонитрильной матрицей, составляет 72.2 МПа [59], что ближе к описанным результатам, чем характерные для углепластиков на ткани значения в 350–700 МПа (табл. 10, 11). Представленные фотографии растровой электронной микроскопии образцов композитов с матрицами 45 и 46 демонстрируют низкую степень пропитки волокна матрицей, что свидетельствует в пользу гипотезы авторов об адгезионной прочности границы волокно–матрица в зависимости от содержания групп ОН и может быть индикатором разрушения границы в процессе постотверждения при частичной карбонизации смолы. Гидроксильные группы являются инициаторами полимеризации фталонитрильных групп, и при их низкой концентрации процесс проходит медленнее, в результате чего образование термостойкого реактопласта происходит параллельно с разложением новолачной основы олигомера.

В работе [121] для улучшения механических характеристик углепластиков, в частности снижения хрупкости материала, было предложено использовать олигомеры полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с $M_n \sim 4 \times 10^3$ в комбинации с новолакфталонитрильным олигомером 46 и диамином 4,4'-ДДС в качестве инициатора полимеризации.

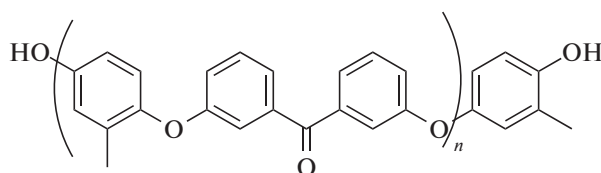
Таблица 11. Механические свойства углепластиков, полученных методом вакуумной инфузии, углеродная ткань 22502

Углепластик	Условия отверждения	σ_{11}^+ , МПа	E , ГПа	σ_{11}^- , МПа	E , ГПа	τ_{13} , МПа	τ_{12} , МПа	E , ГПа
		растяжение		сжатие		межслоевой сдвиг	сдвиг в плоскости	
ФНС-2 [109]	8 ч, 375°C	669 (25°C) 691 (300°C)	–	429 (25°C) 382 (300°C)	–	37 (25°C) 35 (300°C)	78 (25°C) 72 (300°C)	–
14+АФБ [124]	8 ч, 375°C	548	67	325	63	32	57	–
ФНС-3 [125]	8 ч, 375°C	657	65	513	57	39	77	5.8
		715	69	623	64	36	85	5.7
ФНС-4 [107]	8 ч, 375°C	685	61	538	60	44	75	5.7
	8 ч, 330°C	834	60	852	67	53	106	6.0

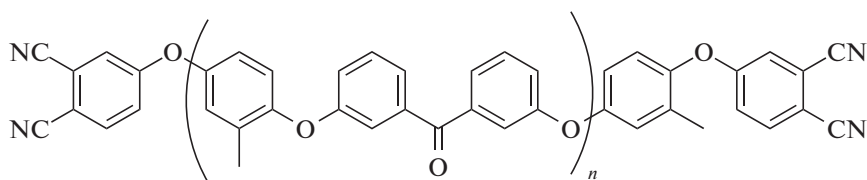
Примечание. Полужирным указаны значения для углепластика без аппрета.



46



47



48

Внесение высокомолекулярного термопласта ПЭЭК для улучшения ударных характеристик бис-фталонитрильных связующих невозможно из-за его нерастворимости, поэтому был предложен подход с использованием олигомеров 47 и 48, способных образовывать с 46 единую трехмерную сетку за счет наличия реакционноспособных концевых групп. Углепластики готовили пропиткой углеродной ткани Т-300 (50 мас. %) раствором связующего в ТГФ с последующим отверждением при 330°C в оснастке.

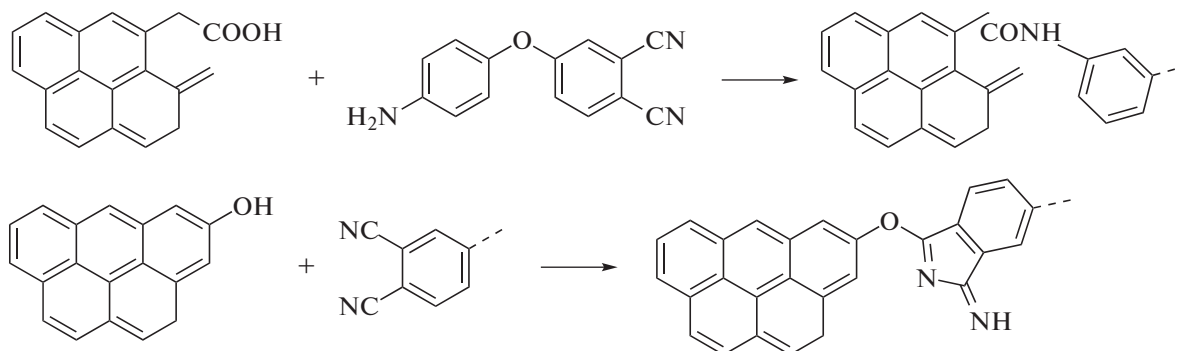
Результаты механических испытаний показали улучшение свойств композита с увеличением содержания 47 до 20%, при этом при повышении его содержания в связующем до 30% наблюдалось падение прочности на изгиб, прочности при межслоевом сдвиге и ударной прочности по Изоду. Объяснение данному феномену в статье не приводится. Тем не менее, ожидаемый эффект увеличения ударопрочных характеристик композита за счет добавления термопластичных молекул был достигнут, причем за счет включения термопластичных фрагментов в трехмерную структуру реактопласта удалось сохранить высокую термостойкость матриц.

Исследование межфазной границы и механизма адгезии углеродного волокна и фталонитрильной матрицы проводили в работе [122]. Для этого получали микропластики из углеродного волокна (аналог Т700, произведенный в Китае) и фталонитрильного связующего на основе 4-(4-амино-

феноксифталонитрила 9 и поли(арилен эфир нитрила), точный состав которого не раскрывается в статье. Связующее для исследования постотверждали при максимальной температуре 320, 350 или 380°C в течение 15 мин, для сравнения использовали микропластик с эпоксидной смолой. Результаты изучения межфазной прочности при сдвиге показали, что адгезия фталонитрильного связующего к волокну возрастает с увеличением температуры постотверждения за счет образования большего числа ароматических структур при сшивке: с 56 до 78 МПа при повышении температуры постотверждения с 320 до 380°C. Поверхность углеродного волокна состоит из сопряженных графеновых фрагментов, и увеличение адгезионной прочности объясняется π-стэкингом. В силу того, что образующиеся гетероциклические структуры изонидолина, триазина и фталоцианина имеют электронно-дефицитные сопряженные системы, возрастает энергия взаимодействия с относительно донорной поверхностью углеродного волокна. Этим объясняется более сильная адгезия фталонитрильной матрицы к волокну, чем эпоксидной. Кроме того, авторы отмечают, что причиной более высокой адгезии фталонитрила к волокну может служить возможность взаимодействия фенольных гидроксидов и карбоксидов поверхности волокна (образовавшихся в результате его окисления в процессе производства) с компонентами связующего.

Возможный механизм взаимодействия фталонитрильного связующего с поверхностью угле-

родного волокна за счет образования ковалентных связей [122] приведен ниже.



Углепластики, полученные по безрастворным технологиям

Возможность применения фталонитрильных связующих для формования ПКМ эффективными инъекционными методами определяется прежде всего их вязкостью при температуре пропитки [7]. Для получения связующего, обладающего достаточно низкой вязкостью расплава при температуре переработки (не выше 500 мПа с), необходимо получить мономеры с низкой температурой плавления. Приемлемыми для пропитки можно считать температуры в интервале 120–150°, предельной – 180°С, поскольку это предельная температура для стандартных вспомогательных материалов, применяемых при формовании, например, эпоксидных смол.

В цикле работ [107, 109, 119, 123, 125], выполненных группой российских ученых, впервые продемонстрирована возможность получения углепластиков с фталонитрильными матрицами методом вакуумной инфузии и пропитки в форме под давлением, а также описывается безрастворный способ получения препрегов и композитов из них. Вакуумная инфузия имеет целый ряд преимуществ по сравнению с препреговыми технологиями: не требует автоклава, практически не ограничивает размер и форму деталей, не ограничивает срок годности исходных материалов. Но в то же время накладывает жесткие требования к связующим, такие как низкая вязкость и высокая жизнестойкость при температуре пропитки. Именно последнее и являлось основной причиной невозможности применения фталонитрилов в инъекционных методах формования композитов. Благодаря использованию бисфталонитрилов с фосфатным мостиком [109] удалось получить связующие со значениями вязкости 300–600 мПа с при 150°С, подходящие для вакуумной инфузии. Связующее ФНС-2, состоящее из смеси 2 и 32 с *m*-АФБ в качестве отвердителя облада-

ло вязкостью расплава около 600 мПа с, и полученный из него углепластик демонстрировал низкие механические свойства из-за плохой смачиваемости волокна матрицей (прочность на растяжение 487 МПа, прочность на сжатие 341 МПа). Для снижения вязкости применили реактивный разбавитель 14, что позволило улучшить механические свойства композита (табл. 11). Особо стоит отметить сохранение механических свойств при температуре 300°С, причем прочность на растяжение композитов оказалась даже больше при повышенной температуре за счет снятия части внутренних напряжений с матрицы, возникших при охлаждении после постотверждения, и увеличения максимального удлинения при разрушении, что выразилось в росте доли прочности углеродного волокна в формировании прочности ПКМ. В работе [124] мономер 14 использовали в качестве основного компонента связующего для получения композита. Несмотря на то, что этот мономер способен к термической гомополимеризации за счет инициирования полимеризации продуктами перегруппировки Кляйзена [73], для увеличения скорости гелеобразования в состав связующего был введен диамин *m*-АФБ. Благодаря низкой вязкости (45 мПа с при 130°С) удалось снизить температуру пропитки углеродной ткани до 130°С, однако полученные углепластики обладали плохими механическими свойствами из-за сильной усадки связующего, обусловленной механизмом полимеризации. Кроме того, высокое тепловыделение при полимеризации не позволяло рассматривать это связующее как перспективное для получения крупноразмерных деталей.

В работе [125] изучали связующее ФНС-3 на основе тех же мономеров 2 и 32, однако использовали пластификатор, позволивший снизить вязкость связующего до 50 мПа с при 150°С. Также была снижена температура отверждения до 180°С, после чего углепластики постотверждали при 375°С. Изучали влияние эпоксидного аппре-

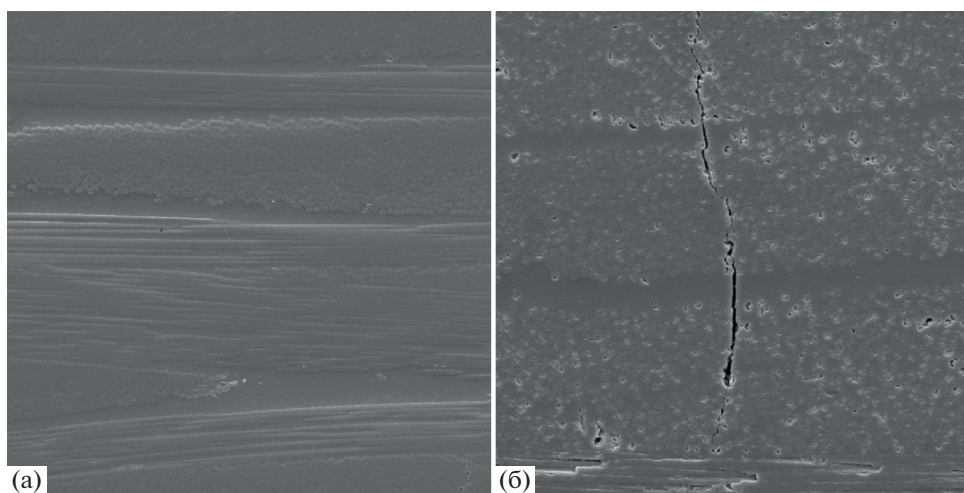


Рис. 6. Влияние температуры постотверждения на морфологию углепластика [114, 120]. $T = 330$ (а) и 375°C (б).

та, наносимого на коммерческое углеродное волокно, на механические свойства ПКМ. В качестве образца сравнения использовали углепластик, полученный из исходного углеродного волокна. Был сделан вывод о том, что при использовании аппретированного волокна механические свойства углепластика оказываются несколько ниже, что вызвано разложением аппрета на границе волокно–матрица при постотверждении (табл. 11). При этом, судя по всему, часть аппрета смывается потоком связующего во время инфузии, что объясняет относительно невысокий рост механических свойств после предварительного снятия аппрета.

После открытия нового класса реактивных разбавителей [110], а именно бисбензонитрилов, удалось разработать состав связующего ФНС-4, которое позволило снизить температуру вакуумной инфузии до 120°C [107, 123]. Кроме того, в работе исследовали влияние температуры постотверждения на механические свойства ПКМ. Как и в работе [112], была выявлена тенденция, показывающая образование микротрещин поперек направлению армирования, вызванное химической усадкой материала при 375°C (рис. 6).

Общий уровень механических свойств углепластиков, полученных на ткани методом вакуумной инфузии, оказывается выше (табл. 11), чем полученных по растворной препреговой технологии (табл. 10). Это может быть связано с недостаточной качественной пропиткой наполнителя и присутствием остаточного растворителя в препрегах. В работе [123] были получены препреги путем нанесения тонких пленок связующего на углеродную ткань при помощи горячего утюга. Такая техника максимально приближена к технике промышленных пропиточных линий. Из препрега были приготовлены образцы методом горя-

чего прессования по следующей программе отверждения: 180°C , 8,75 бар, постотверждение 330°C (рис. 7). Механические свойства таких углепластиков уступали аналогичным образцам, полученным вакуумной инфузией (табл. 11), что свидетельствует о лучшей пропитке наполнителя при использовании инъекционных методов. При этом прочность увеличилась по сравнению с растворной технологией получения препрегов.

Температурную стойкость углепластиков можно оценивать по сохранению величины прочности при межслоевом сдвиге, так как данная величина определяется матрицей и силой межфазного взаимодействия, а не волокном. Композиты, полученные по безрастворным технологиям продемонстрировали лучшее сохранение свойств при температурах вплоть до 400°C (табл. 12) по сравнению с растворными препрегами (табл. 10), что может быть связано с худшим качеством (низкая степень пропитки и пористость) композитов, полученных через раствор связующего.

Стеклопластики с фталонитрильными матрицами

Большое количество работ посвящено получению стеклопластиков с фталонитрильными матрицами. Несмотря на то, что стеклопластики в отличие от углепластиков не могут обеспечить сохранение прочности при экстремальных температурах (выше 350°C), они обладают радиопрозрачностью и высокой диэлектрической проницаемостью. В работе [126] впервые были описаны стеклопластики с фталонитрильными матрицами на основе мономера I. Помимо растворного метода получения стеклянного препрега продемонстрирована возможность применения порошковой вакуумной инфузии для получения композита. Стеклопластик получали, распределяя порошок свя-

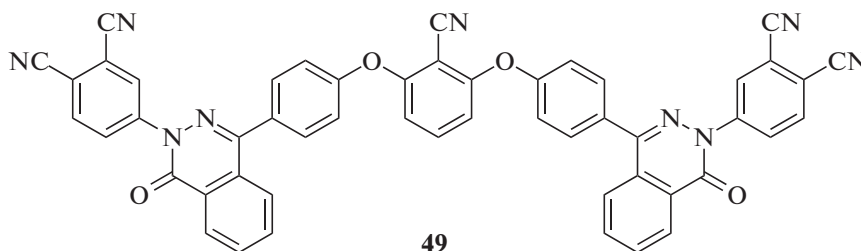
зующего между слоями стеклянной ткани в вакуумном пакете. Связующее было изготовлено из мономера 1 и инициатора *m*-АФБ, и демонстрировало необходимые для пропитки значения вязкости менее 0.6 Па с только при 260°C, несмотря на использование форполимера. Полимеризация фталонитрильных групп при этой температуре происходит с существенной скоростью, в связи с чем количество инициатора *m*-АФБ было снижено до 1.68% для увеличения времени набора вязкости. Стоит отметить высокую чувствительность связующего к содержанию инициатора: при использовании 1.8% *m*-АФБ не удавалось полностью пропитать композитную панель, а при 1.71% *m*-АФБ получали панель неравной толщины. Сравнение постотвержденных композитных панелей, полученных порошковой инфузией и формованием препрега, показало близость величин прочности при межслоевом сдвиге. Сами авторы делают вывод о сложности формования ПКМ пропиткой сухого наполнителя при 260°C, и в подавляющем большинстве последующих работ приводятся только технологии получения композитов через растворные препреги.

В работе [127] изучали стеклопластики на основе бисфталонитрила 3, только в качестве инициатора полимеризации использовали бисфенол А (БФА) при мольном отношении к мономеру 2 : : 0.5, 2 : 1, 2 : 1.5 и 2 : 2. Матрицы с низким соотношением мономер: БФА демонстрировали более высокие механические и термические свойства. Так, при снижении соотношения с 2 : 0.5 до 2 : 1.5 возрастали прочность и модуль упругости при изгибе с 525 МПа и 29 ГПа до 633 МПа и 33 ГПа соответственно. При дальнейшем увеличении соотношения 3 : БФА наблюдали снижение механических свойств в пределах погрешности измерений. Тем не менее, авторы объясняют это присутствием непрореагировавшего БФА в трехмерной полимерной матрице, ввиду чего по их предположению была нарушена целостность границы волокно–матрица. Композиты также подвергались старению при 300°C в течение 6 ч, в результате которого прочность при изгибе не изменилась, а прочность при растяжении упала с 410 до 355 МПа. При сравнении свойств стеклопластиков с матрицей на основе 1 и 3, можно сделать вывод, что

использование 1 позволяет получать ПКМ с лучшими механическими характеристиками (табл. 9), однако с точки зрения технологии использование смесей 3/БФА при низких соотношениях с мономером удешевляет и упрощает производство связующего.

Добавление мелкодисперсного (0.5–1.0 мкм) оксида кремния для усиления межфазной границы в композитах со стеклотканью и матрицей на основе 3 изучали в работе [128]. Оксид кремния в количестве 4–16% вводили в связующее на стадии форполимеризации (в качестве инициаторов использовали ДДС и 4,4'-дигидроксифенил (ДГБФ)) в растворе в *N*-метилпирролидоне при 200°C и перемешивании со скоростью 600 об/мин. После этого полимер осаждали и заново растворяли в МЭК для получения препрегов на стеклянной ткани, которые формовали в прессе при давлении 10 МПа. Введение оксида кремния в состав связующего привело к увеличению прочности и модуля при изгибе (табл. 9), а также к лучшему сохранению механических свойств после старения композита на воздухе при 400°C. После 24 ч прочность при изгибе композита без оксида кремния упала ниже 40% от изначальной, а наполненного композита (16% SiO₂) сохранилась чуть менее, чем на 60%. Авторы объясняют этот феномен более высокой термоокислительной стабильностью композитов с добавкой оксида кремния, основываясь на данных о потере массы по ТГА. Увеличение температуры потери массы авторы связывают с тем, что оксид кремния изолирует подвод тепла к связующему и также затрудняет колебания макромолекул, ведущие к разложению. Кроме того, снижение доли полимерной матрицы в композите при введении дополнительного наполнителя естественным образом увеличивает температуру потери массы всего композита, так как только матрица теряет массу в этих условиях.

Существенного увеличения прочности при межслоевом сдвиге стеклопластиков удалось достичь в результате использования связующего, состоящего из смеси 1 и мономера 49, вошедшего в состав связующего в работе [129], со смешанным отвердителем ZnCl₂–ДДС.



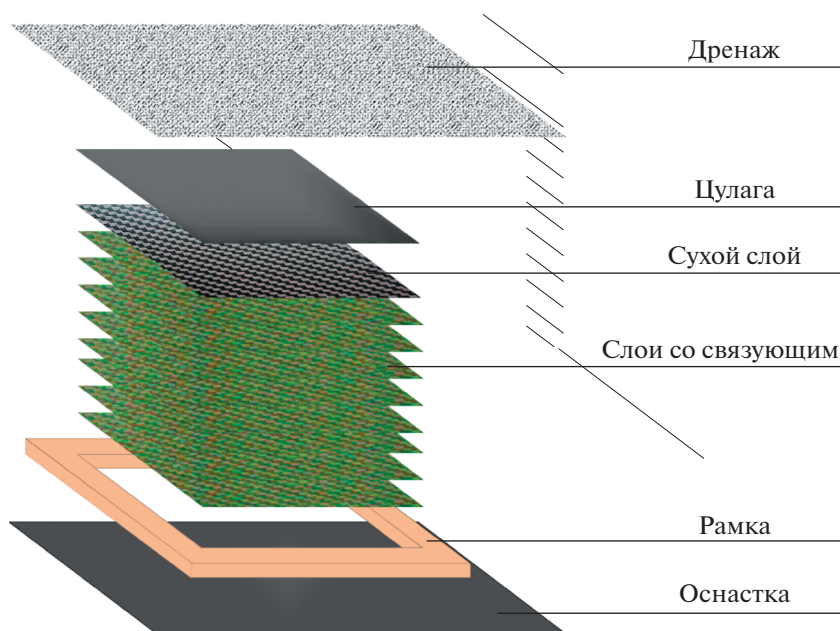
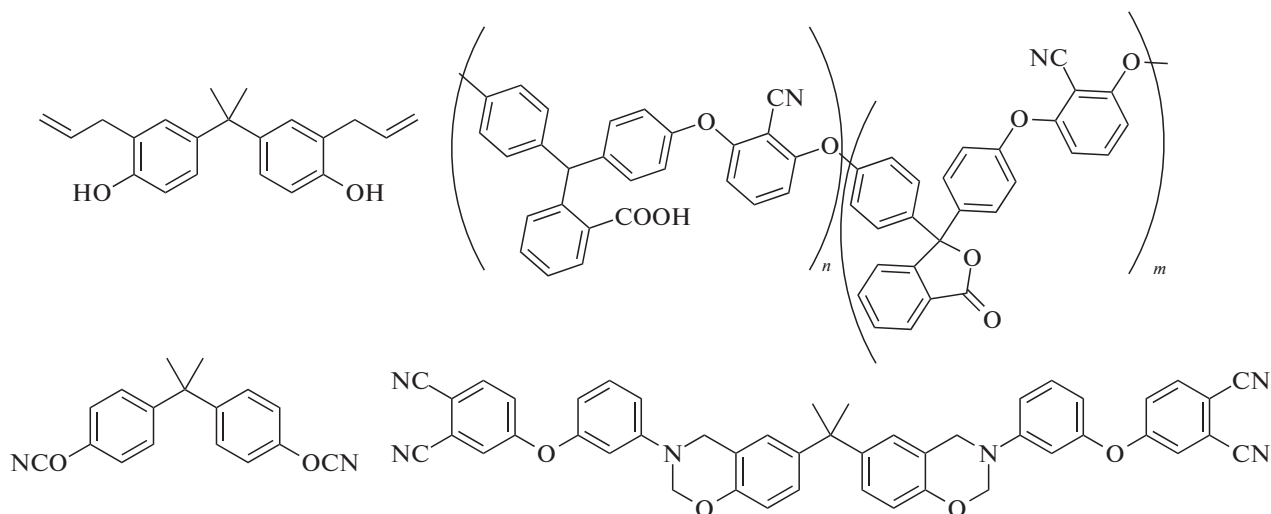


Рис. 7. Схема укладки ПКМ из безрастворных фталонитрильных препрегов.

В ряде работ получали композиты из связующих ФНС-5, состоящих из смесей фталонитри-

лов с бензоксазинами и циановыми эфирами [130–136].



Во всех случаях стеклопластики формовали из препрегов, полученных через раствор связующих. В работе [135] использовали полиарилэфир, содержащий боковые кислотные и цианогруппы, за счет чего было обеспечено усиление межфазной границы стекловолокно–фталонитрильная матрица.

Композит, полученный из безрастворного препрега описывается в работе [123]. Так как для формования препрега не важна текучесть связующего, для снижения внутренних напряжений, возникающих в реактопласте после отверждения,

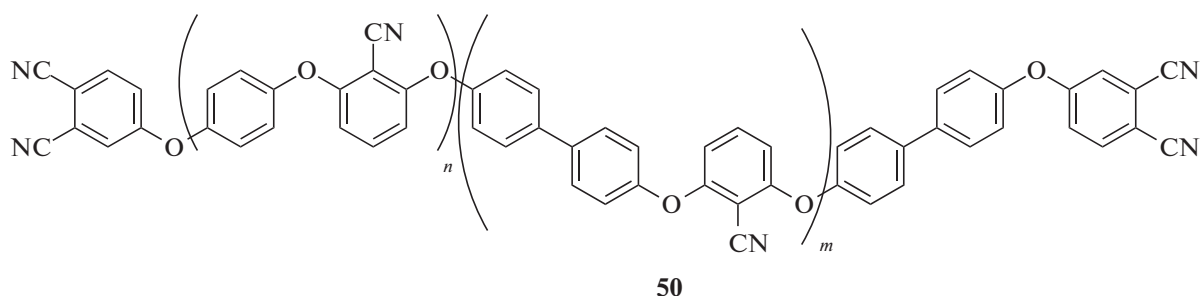
в состав легкоплавкого связующего ФНС-4 была введена кварцевая мука в соотношении 10 : 4. Светло-зеленую пасту ФНС-4П использовали для изготовления препрега [123]. Композиты, полученные горячим прессованием этого препрега, продемонстрировали схожий уровень прочности при межслоевом сдвиге с материалами, описанными ранее [126, 134], но по величине прочности при растяжении ($\sigma^+ = 296$ МПа, $E = 31$) уступали стеклопластику с матрицей на основе мономера 3 ($\sigma^+ = 410$ МПа, табл. 9). Это можно объяснить снижением максимального удлинения при растя-

Таблица 12. Прочность при межслоевом сдвиге композитов с матрицей на основе ФНС-4, полученных по безрастворным технологиям [123]

T, °C	Вакуумная инфузия		Углеродный препрег		Стекланный препрег, горячее прессование
			вакуумное формование	горячее прессование	
	8 ч, 330°C	8 ч, 375°C	8 ч, 330°C	8 ч, 330°C	8 ч, 330°C
25	53	44	41	41	47
300	50	43	35	41	38
350	46	41	31	33	28
400	—	38	21	26	—

жении из-за введения в матрицу кварцевой муки. При этом прочность при сжатии материала находится на уровне немногим ниже 500 МПа с модулем упругости 29 ГПа.

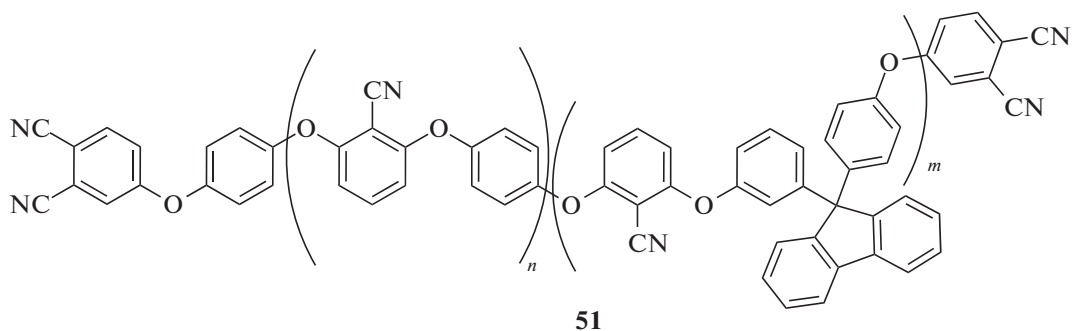
Единственный пример получения композитов с рубленым стекловолокном опубликован в работе [137]. Связующее на основе олигомера 50



смешивали в двухшнековом экструдере с рубленым стекланным волокном, после чего отверждали в форме с максимальной температурой 320°C и давлением 1.1 МПа. Прочность на изгиб композитов ожидаемо возрастала с увеличением доли волокна и достигла максимального значения 280 МПа для образца с содержанием наполнителя 40%. Также с повышением содержания волокна увеличивалась прочность на растяжение и ударная прочность.

Фталонитрилы, армированные кварцевой тканью

В последние годы наметилась тенденция к получению фталонитрильных композитов, армированных кварцевым волокном. Кварц, также как и стекло, обладает радиопрозрачностью, но при этом кварцевые волокна прочнее и сохраняют механические свойства при более высокой температуре. В работах [138–140] изучали композиты со связующими на основе флуоренсодержащих олигомеров.



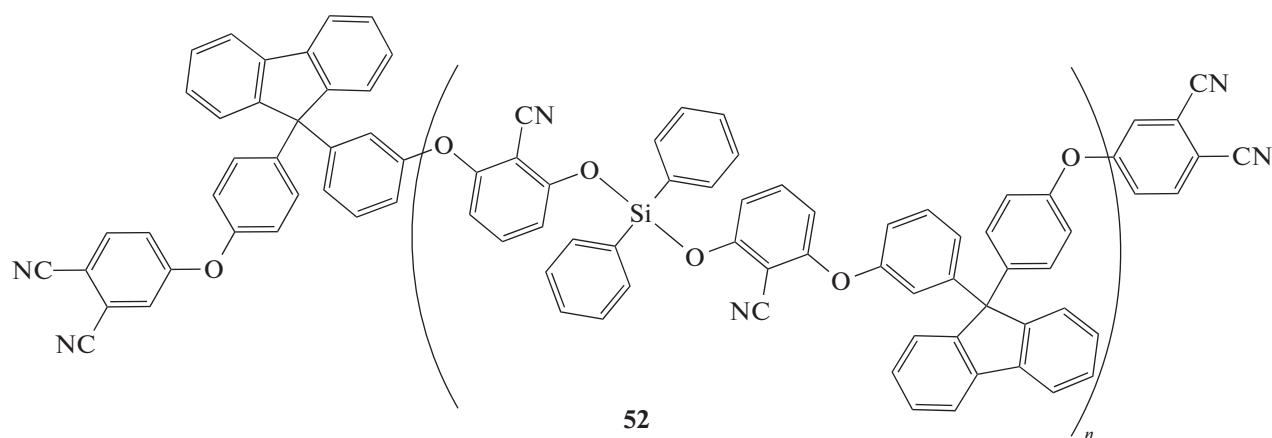
Из-за того, что падение вязкости происходило выше 230°C до уровня 4–14 Па с, для получения препрегов использовали растворы связующих в

ацетоне. Композит формовали методом горячего прессования под давлением 5–6 МПа, после чего постотверждали в свободном виде.

В работе [138] исследовали влияние соотношения гидрохиноновых звеньев к бисфенол-флуореновым в составе олигомера 51 на механические свойства композита. Было показано, что композиты на основе связующего, полученного в синтезе с исходным соотношением гидрохинона и бисфенолфлуорена 1 : 1 и соотношением фенолов к дихлорбензонитрилу 3 : 4 ($M_n = 1309$, $D = 1.98$) продемонстрировали наибольшую прочность при изгибе и межслоевом сдвиге. Этот факт авторы связывают с химическим составом олигомера, а именно с оптимальной комбинацией жесткости линейных участков, обеспечиваемой флуореновыми звеньями, и длиной линейных участков в трехмерной сетке (т.е. с M_n исходных олигомеров), обеспечивающей нужную степень сшивки.

Было показано, что увеличение степени сшивки полимерной матрицы (при повышении температуры постотверждения) приводит к снижению механической прочности материала за счет возникновения в матрице внутренних напряжений. В статье было подробно изучено влияние химического состава олигомера 51 на свойства композита и показаны возможности для “настройки” свойств матрицы для получения нужных свойств композита.

Чтобы улучшить технологичность олигомеров, в работе [140] в структуру флуоренсодержащего олигомера было решено ввести силоксановые мостики, ранее приводившие к существенному снижению вязкости фталонитрилов [13, 101, 103–105, 141]. Олигомер 52



был получен с $T_c = 147^\circ\text{C}$, $M_n = 1104$, $D = 1.42$ и содержал 2 мас. % кремния. Несмотря на присутствие силоксановых мостиков вязкость мономера опускалась до минимальных значений 4–10 Па с при температурах выше 230°C , при этом в присутствии 3% *n*-БАФС рост вязкости, связанный с по-

лимеризацией фталонитрильных групп, начинался при указанной температуре. По этой причине для получения композита был выбран растворный метод пропитки кварцевой ткани.

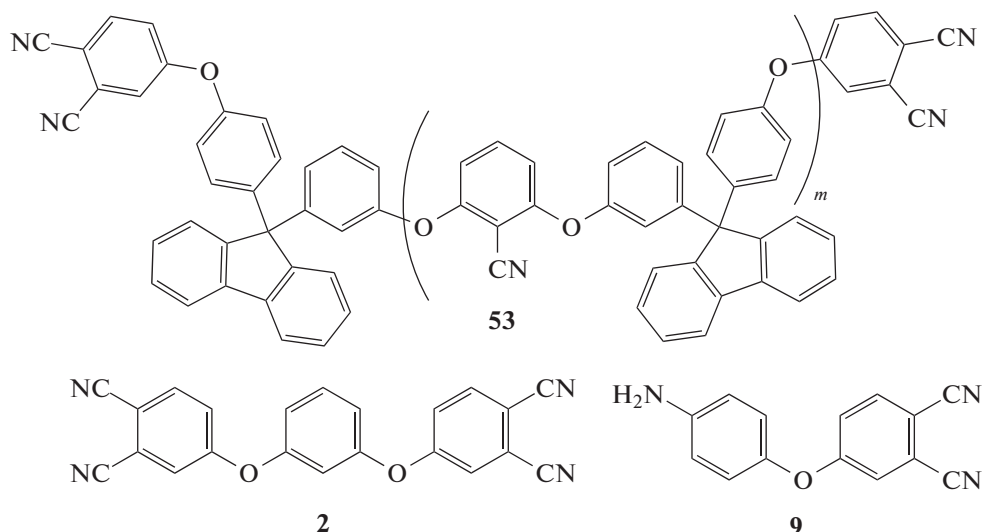
Полученные композиты уступали по механическим свойствам предшественникам (табл. 13),

Таблица 13. Механические свойства ПКМ с фталонитрильными матрицами, полученными из препрегов на основе кварцевых тканей

Связующее/ наполнитель	Постотверждение	Прочность при изгибе		τ_{13} , МПа	Литература
		σ_f , МПа	E , ГПа		
51+ БАФС	350°C, 5 ч	1000	33	55	[138]
51 + БАФС	375°C, 5 ч	942	35	40	[138]
51 + БАФС	400°C, 5 ч	550	24	28	[138]
52 + БАФС	375, 5 ч	550 (25°C), 357 (400°C)	24.5 (25°C), 27.4 (400°C)	34 (25°C), 18 (400°C)	[139]
53 + 2 + 9	375, 5 ч	535–855	22–37	30–42	[140]
56 + ДДС	375, 8 ч	300–340	18–24	20–28	[142]

но продемонстрировали низкую массовую скорость абляции, равную 0.0528 г/с, и устойчивость к возгоранию выше, чем у традиционных композитов с фенолформальдегидной смолой. В работе

[140] для получения связующего использовали смеси классического мономера 2 с флуоренсодержащим олигомером 53 (5, 10 и 15 мас. %) и 9 в качестве отвердителя.



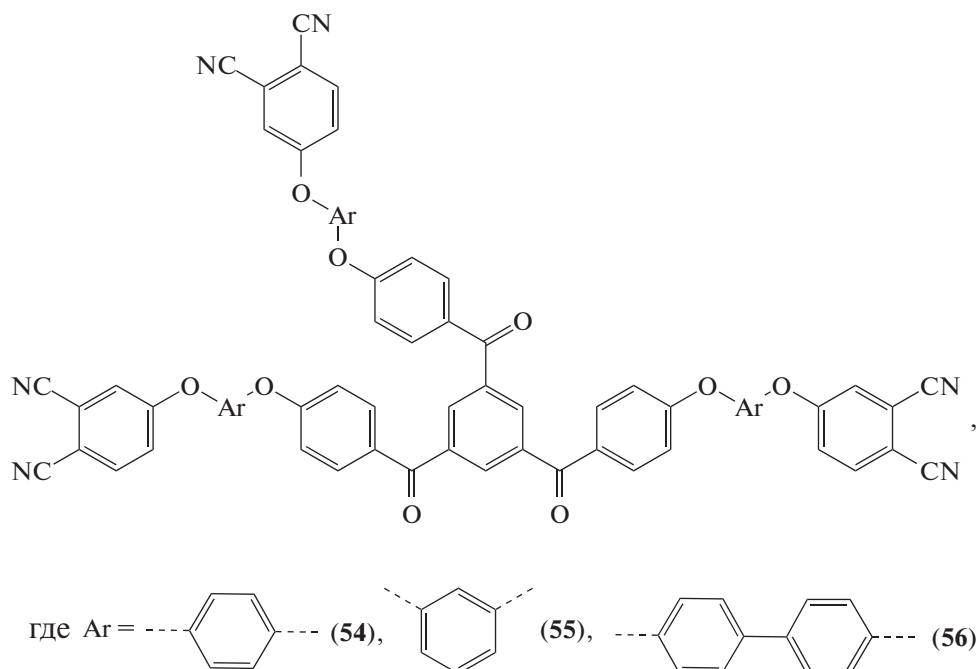
Таким образом удалось получить смеси, вязкость которых выходила на минимальные значения уже при 185°C и при этом сами значения вязкости (80–120 мПа · с при 200°C) были немногим выше, чем для смеси 2 и 9, что согласуется с температурой плавления 2, составляющей 180–185°C [50]. Из-за такого реологического поведения связующего препреги получали растворным методом, после чего формовали образцы ПКМ методом горячего прессования. Наибольшие прочность и модуль при изгибе (855 МПа и 37 ГПа соответственно), прочность при межслоевом сдвиге и ударную прочность продемонстрировал ПКМ с содержанием олигомера в матрице 5%. Авторы связывают это с падением плотности сшивки матрицы (за счет роста длины линейных участков молекул) и с увеличенной вязкостью расплава по мере роста доли олигомера в связующем. В то же время прочность при межслоевом сдвиге, определяемая в большей степени связующим, падает равномерно при повышении доли

олигомера, а модуль упругости матрицы при этом растет. Можно предположить, что с увеличением модуля упругости снижается максимальное удлинение при разрыве, за счет чего и наблюдается резкое падение прочности при изгибе (комбинация растяжения и сжатия) и плавное падение прочности при межслоевом сдвиге. При значении растяжения при разрыве у связующего ниже, чем у волокна, при растягивающих нагрузках вклад матрицы в прочность материала возрастает по отношению ко вкладу волокна. Тем не менее, подход, описанный в статье, позволил получить ПКМ на кварцевой ткани с наилучшими механическими характеристиками.

Трифункциональные фталонитрильные олигомеры были впервые применены для получения композитов на кварцевой ткани в работе [142]. Композиты получали прессованием под давлением 3–5 МПа при 250°C из препрега, полученного пропиткой кварцевой ткани раствором олигомеров 54–56 с 5% ДДС.

Таблица 14. Диэлектрические свойства ПКМ с фталонитрильными матрицами

Материал	Интервал измерений, Гц	Диэлектрическая постоянная	Диэлектрические потери	Литература
ФНС-5/Е-стекло	100–10 ⁷	5.0–5.5	0.005–0.02	[134]
ФНС-5/Е-стекло	100–200 × 10 ³	3.5–4.5	0.005–0.01	[135]
52 + БАФС/кварц	7–19 × 10 ⁹	3.4–3.5	0.004–0.005	[139]
56 + ДДС/кварц	7–17 × 10 ⁹	3.4–3.5	<10 ⁻²	[142]



Механические свойства композитов (табл. 13) оказались ниже, чем для составов, исследованных ранее, по всей видимости, из-за увеличения степени сшивки матрицы за счет использования трехфункциональных фталонитрилов. Различия в механических свойствах ПКМ с разными олигомерами лежали в пределах погрешности, хотя стоит отметить, что олигомер с бифенильным линкером 56 более жесткий, чем два других композита. Диэлектрические свойства материалов в гигагерцовом диапазоне оказались на том же уровне (табл. 14), что и для композитов, описанных в работе [139]. Интересно отметить, что диэлектрические свойства практически не меняются в зависимости от температуры в диапазоне 25–500°C. Этот факт согласуется с высокой жесткостью трехмерной сетки матрицы и отсутствием расстекловывания до 500°C.

Композиты с фталонитрильными матрицами для радиационной защиты

Следует отметить цикл работ, посвященных получению композитов с фталонитрильными матрицами на основе мономера 3 с отвердителем 9 для радиационной защиты и баллистических применений [143–146]. Поглощение самой матрицы и композита с базальтовым волокном исследовали в работе [143]. На образец направляли γ -излучение интенсивностью 1.17 МэВ, и измеряли интенсивность сигнала, прошедшего через пластину. Линейный коэффициент затухания μ находили по формуле $-\ln(I/I_0) = \mu x$, где I/I_0 – отношение интенсивности сигнала, прошедшего через образец, к начальной интенсивности, а x –

толщина образца. За счет высокого содержания ароматических фрагментов фталонитрильная матрица имела наибольший коэффициент затухания, чем другие терморезактивные смолы, при этом композиты оказались худшей защитой от гамма-излучения, по всей видимости, за счет прозрачности базальта для гамма-лучей. При этом наполнение фталонитрильной матрицы наночастицами вольфрама позволило на порядок увеличить линейный коэффициент затухания [144]. В связи с этим в работе [145] для одновременного увеличения механических свойств матрицы и создания защиты от излучения исследовали сандвич-конструкции, состоящие из фталонитрильной матрицы с добавлением наночастиц карбида вольфрама (WC), армированной углеродным волокном, размещенной между двух пластин алюминий-литиевого сплава. Линейный коэффициент затухания увеличивался с повышением содержания наночастиц карбида вольфрама как за счет увеличения плотности материала, так и за счет поглощения γ -излучения самим карбидом вольфрама. При этом были достигнуты достаточно высокие значения μ для различных композиционных материалов (табл. 15).

В заключение отметим, что в подавляющем большинстве работ композиты получают по расстворной технологии. С одной стороны, это дает возможность сравнивать влияние матриц на свойства композитов, но с другой, из-за часто невысокого уровня описания эксперимента, когда авторы упускают важные детали методики, бывает невозможно объективно оценить полученные данные. Кроме того, большинство работ так или иначе направлено именно на создание новых свя-

Таблица 15. Экранирующие свойства материалов по отношению к γ -излучению мощностью 1.17 МэВ, источник Co-60

Материал	Линейный коэффициент затухания, μ , см^{-1}	Литература
3 + 9	0.071	[143]
3 + 9/Базальтовая ткань	0.020	[143]
3 + 9/40% W	0.141	[144]
3 + 9/Al–Li сплав2	0.270	[145]
3 + 9/Al–Li сплав + 10% WC	0.330	[145]
3 + 9/Al–Li сплав + 20% WC	0.370	[145]
Эпоксидная смола + Pb_2O_3	0.103	[147]
Полиэфир + 50% Fe_2O_3	0.160	[148]
Свинец	0.632	[148]

зующих, но не во всех случаях изучается прочность при сжатии и межслоевом сдвиге, которая в большей степени определяется связующим и прочностью межфазной границы, чем волокном [149]. Таким образом, методология работы с фталонитрильными связующими до сих пор находится в стадии развития, и с ростом числа публикаций и появлением первых коммерческих продуктов стоит ожидать улучшения глубины и разнообразия новых исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-13-50529).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кива Д.С.* // Авиационно-космическая техника и технология. 2014. Т. 6. № 113. С. 5.
2. *Asim M., Saba N., Jawaid M., Nasir M., Pervaiz M., Alothman O.Y.* // Curr. Anal. Chem. 2018. V. 14. № 3. P. 185.
3. *Pizzi A., Ibeh C.C.* Phenol–Formaldehydes // Handbook of Thermoset Plastics / Ed. by *H. Dodiuk*. New York: William Andrew Publ., 2014. P. 13.
4. *Bulgakov B., Kalugin D., Babkin A., Makarenko I., Malakho A., Kepman A., Avdeev V., Garadja N., Rogozin A.* // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. № 1. P. 46.
5. *Gibson G.* // Brydson's Plastics Materials. Oxford: Butterworth Heinemann, 2017. P. 773.
6. *Cicala G., Mannino S., Latteri A., Ognibene G., Saccullo G.* // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. № 6. P. 1868.
7. ASM Handbook / Ed. by *D.B. Miracle, S.L. Donaldson*. ASM International: Novelty, OH, 2001. V. 21.
8. *Bauer M., Wurzel R., Uhlig C., Bauer J.* Pat. 20080119630 USA. 2008.
9. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins / Ed. by *I. Hamerton*. Heidelberg: Springer Netherlands, 2012.
10. *Uhlig C., Bauer M., Bauer J., Kahle O., Taylor A.C., Kinloch A.J.* // React. Funct. Polym. 2018. V. 129. P. 2.
11. *Бабкин А.В., Эрдни-Горяев Э.М., Солопченко А.В. К.А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 54.
12. *Evsyukov S.E., Pohlmann T., Stenzenberger H.D.* // Polym. Adv. Technol. 2015. V. 26. № 6. P. 574.
13. *Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 452.
14. *Ji M.* // Advanced Polyimide Materials / Ed. by *S.-Y. Yang*. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 93.
15. *Lubowitz H.R., Sheppard C.H.* Pat. 5116935 USA. The Boeing Company, 1992.
16. *Mittal K.L.* // Polyimides and Other High Temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Applications. Boca Raton: CRC Press, 2009.
17. *Stenzenberger H.D.* // High Performance Polymers. Heidelberg: Springer-Verlag, 2018. P. 165.
18. *Zia K.M., Bhatti H.N., Ahmad Bhatti I.* // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. № 8. P. 675.
19. *Atiqah A., Mastura M., Ali B., Jawaid M., Sapuan S.* // Curr. Org. Synth. 2017. V. 14. № 2. P. 233.
20. *Pater R.H.* // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 1. P. 20.
21. *Keller T.M., Griffith J.R.* Pat. 4234712A USA. 1980.
22. *Keller T.M., Griffith J.R.* Pat. 4259471A USA. 1979.
23. *Sastri S.B., Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 13. P. 2105.
24. *Keller T.M.* Pat. 5003039A USA. 1991.
25. *Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 12. P. 3199.
26. Phthalonitrile Resins and Composites: Properties and Applications / Ed. by *M. Derradji, J. Wang, W. Liu*. Amsterdam: Elsevier, 2018.
27. *Dent C.E., Linstead R.P.* // J. Chem. Soc. 1934. P. 1027.
28. *Griffith J.R., O'Rear J.G., Walton T.R.* // Advanced Chemistry / Ed. by *N.A.J. Platzer*. New York: Am. Chem. Soc., 1975. P. 458.
29. *Keller T.M., Griffith J.R.* // Am. Chem. Soc. 1980. P. 25–34.
30. *Keller T.M.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1988. V. 26. № 12. P. 3199.
31. *Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A.A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Y.G.,*

- Guseva D.V., Rudyak V.Y., Chertovich A.V. // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 205.
32. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. № 18.
33. Sheng H., Peng X., Guo H., Yu X., Tang C., Qu X., Zhang Q. // Mater. Chem. Phys. 2013. V. 142. № 2–3. P. 740.
34. Zhao F., Liu R., Kang C., Yu X., Naito K., Qu X., Zhang Q. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 16. P. 8383.
35. Peng X., Sheng H., Guo H., Naito K., Yu X., Ding H., Qu X., Zhang Q. // High Perform. Polym. 2014. V. 26. № 7. P. 837.
36. Yu X.-Y., Naito K., Kang C., Qu X.-W., Zhang Q.-X. // Macromol. Chem. Phys. 2013. V. 214. № 3. P. 361.
37. Han Y., Tang D., Wang G., Guo Y., Zhou H., Qiu W., Zhao T. // Eur. Polym. J. 2019. V. 111. P. 104.
38. Han Y., Wang G., Qiu W., Guo Y., Sun Y., Zhang Y., Zhou H., Zhao T. // Asian J. Org. Chem. 2018.
39. Ting R.Y., Keller T.M., Price T.R., Poranski C.F. // Cyclopolymerization and Polymers with Chain-Ring Structures / Ed. by G.B. Butler, J.E. Kresta. Washington: Am. Chem. Soc., 1982. P. 337.
40. Keller T.M., Griffith J.R. Pat. 4223123 USA. 1980.
41. Keller T.M., Griffith J.R. // Chem. Informationsd. 1979. V. 10. № 26.
42. McKeown N.B. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 9. P. 1979.
43. Snow A.W., Griffith J.R., Marullo N.P. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 8. P. 1614.
44. Jia K., Zhao R., Zhong J., Liu X. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2010. V. 21. № 7. P. 708.
45. Sumner M.J., Sankarapandian M., McGrath J.E., Riffle J.S., Sorathia U. // Polymer (Guildf). 2002. V. 43. № 19. P. 5069.
46. Keller T.M., Price T.R., Griffith J.R. // Am. Chem. Soc. Div. Org. Coat. Plast. Chem. Prepr. 1980. V. 43. P. 804.
47. Sastri S.B., Keller T.M. // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1998. V. 36. № 11. P. 1885.
48. Terekhov V.E., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. № 5. P. 671.
49. Hinkley J.A. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. № 11. P. 3339.
50. Keller T.M., Dominguez D.D. // Polymer (Guildf). 2005. V. 46. № 13. P. 4614.
51. Dominguez D.D., Jones H.N., Keller T.M. // Polym. Compos. 2004. V. 25. № 5. P. 554.
52. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M. // Polym. Compos. 1996. V. 17. № 6. P. 816.
53. Siegl W.O. // J. Org. Chem. 1977. V. 42. № 11. P. 1872.
54. Yu G., Liu C., Li X., Wang J., Jian X., Pan C. // Polym. Chem. 2012. V. 3. № 4. P. 1024.
55. Warzel M., Keller T. // Polymer (Guildf). 1993. V. 34. № 3. P. 663.
56. Zeng K., Zhou K., Tang W.R., Tang Y., Zhou H.F., Liu T., Wang Y.P., Zhou H.B., Yang G. // Chinese Chem. Lett. 2007. V. 18. № 5. P. 523.
57. Zhou H., Badashah A., Luo Z., Liu F., Zhao T. // Polym. Adv. Technol. 2011. V. 22. № 10. P. 1459.
58. Carnelley T. // Philos. Mag. Ser. 5. 1882. V. 13. № 79. P. 112.
59. Aleshkevich V.V., Babkin A.V., Avdeev V.V. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 683. P. 12023.
60. Zhang Z.-Q., Uth S., Sandman D.J., Foxman B.M. // J. Phys. Org. Chem. 2004. V. 17. № 9. P. 769.
61. Iling S.A., Ponomarev I.I., Kuznetsov V.V., Lokshin B.V., Korshak V.V., Vinogradova S.V. // Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 1983. V. 32. № 8. P. 1588.
62. Chen X., Liu J., Xi Z., Shan S., Ding H., Qu X., Zhang Q. // High Perform. Polym. Sage Publications. 2017. V. 29. № 10. P. 1209.
63. Wang J., Chen C., Chen X., Wang H., Yu X., Ma Y., Naito K., Zhang Q. // High Perform. Polym. 2018. V. 30. № 9. P. 1114.
64. Zeng K., Zhou K., Zhou S., Hong H., Zhou H., Wang Y., Miao P., Yang G. // Eur. Polym. J. 2009. V. 45. № 4. P. 1328.
65. Ma J.Z., Cheng K., Lv J.B., Chen C., Hu J.H., Zeng K., Yang G. // Chinese J. Polym. Sci. 2018. V. 36. № 4. P. 497.
66. Lyubimtsev A., Vagin S., Syrbu S., Hanack M. // Eur. J. Org. Chem. 2007. № 12. P. 2000.
67. Wang J., Hu J., Zeng K., Yang G. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 127. P. 105038.
68. Hu Y., Weng Z., Qi Y., Wang J., Zhang S., Liu C., Zong L., Jian X. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 57. P. 32899.
69. Yang Y., Min Z., Yi L. // Polym. Bull. 2007. V. 59. P. 185.
70. Zhang B., Luo Z., Zhou H., Liu F., Yu R., Pan Y., Wang Y., Zhao T. // High Perform. Polym. 2012. V. 24. № 5. P. 398.
71. Zou X., Xu M., Jia K., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 23.
72. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan Nair C.P. // Polymer (Guildf). 2015. V. 60. P. 308.
73. Wang M., Wei L., Zhao T. // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. № 5. P. 903.
74. Douglas W.E., Overend A.S. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 11. P. 1513.
75. Douglas W.E., Overend A.S. // Polymer (Guildf). 1993. V. 34. № 7. P. 1544.
76. Balaraman K., Kesavan V. // Synthesis (Stuttg). 2010. № 20. P. 3461.
77. Ji S., Yuan P., Hu J., Sun R., Zeng K., Yang G. // Polymer (Guildf). 2016. V. 84. P. 365.
78. Yuan P., Ji S., Hu J., Hu X., Zeng K., Yang G. // Polymer (Guildf). 2016. V. 102. P. 266.
79. Liu Z., Liu Y., Peng W., Lu Z., Liang B., Liu Y., Li C., Hu J., Zeng K., Yang G. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. № 42. P. 48134.
80. Lv J., Liu Z., Li R., Liu Y., Hu J., Zeng K., Yang G. // Thermochim. Acta. 2020. V. 683. P. 178446.
81. De Lijser H.J.P., Arnold D.R. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. № 28. P. 5592.
82. Shelton J.R., Uzelmeier C.W. // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 22. P. 5222.
83. Poirier R.H., Kahler E.J., Benington P. // J. Org. Chem. 1952. V. 17. № 11. P. 1437.

84. Keller T.M. // Chem. Mater. 1994. V. 6. № 3. P. 302.
85. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 18. P. 4136.
86. Laskoski M., Schear M.B., Neal A., Dominguez D.D., Ricks-Laskoski H.L., Hervey J., Keller T.M. // Polymer (Guildf). 2015. V. 67. P. 185.
87. Laskoski M., Neal A., Keller T.M., Dominguez D., Klug C.A., Saab A.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2014. V. 52. № 12. P. 1662.
88. Dominguez D.D., Keller T.M. // Polymer (Guildf). 2007. V. 48. № 1. P. 91.
89. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. // Fire and Polymers IV / Ed. by C.A. Wilkie, G.L. Nelson. 2005. P. 378.
90. Dominguez D.D., Keller T.M. // High Perform. Polym. 2006. V. 18. № 3. P. 283.
91. Zhang H., Liu T., Yan W., Su Y., Yu H., Yang Y., Jiang Z. // High Perform. Polym. 2014. V. 26. № 8. P. 1007.
92. Laskoski M., Dominguez D.D., Keller T.M. // Polymer (Guildf). 2007. V. 48. № 21. P. 6234.
93. Zhao F., Liu R., Yu X., Naito K., Qu X., Zhang Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2015. V. 132. № 39. P. 42606.
94. Zong L., Liu C., Zhang S., Wang J., Jian X. // Polymer (Guildf). 2015. V. 77. P. 177.
95. Zong L.S., Liu C., Guo Y., Wang J.Y., Jian X.G. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 94. P. 77027.
96. Zu Y., Zong L., Wang J., Jian X. // Polymer (Guildf). 2019. V. 172. P. 372.
97. Liu Y., Ji P., Zhang Z., Yu X., Naito K., Zhang Q. // High Perform. Polym. 2019. V. 31. № 9–10. P. 1075.
98. Liu C., Wang J., Lin E., Zong L., Jian X. // Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. № 3. P. 460.
99. Liu C., Lin E., Zong L., Liu C., Yu G., Wang J., Hu F., Weng Z., Jian X. // Polym. Bull. 2018. V. 75. № 3. P. 1037.
100. Wang H., Wang J., Guo H., Chen X., Yu X., Ma Y., Ji P., Naito K., Zhang Z., Zhang Q. // Polym. Chem. 2018. V. 9. № 8. P. 976.
101. Zhang Z., Li Z., Zhou H., Lin X., Zhao T., Zhang M., Xu C. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. № 20.
102. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Polymer Science B. 2016. V. 58. № 3. P. 298.
103. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Bogolyubov A.A., Afanas'eva E.S., Kepman A.V. // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. № 1.
104. Laskoski M., Neal A., Schear M.B., Keller T.M., Ricks-Laskoski H.L., Saab A.P. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2015. V. 53. № 18. P. 2186.
105. Dzhevakov P.B., Korotkov R.F., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 527.
106. Belsky K.S., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // Data Br. 2017. V. 13. P. 10.
107. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Abstrs VII International Baekeland Symposium. Taragona: Spain, 2019.
108. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Afanasiev D.V., Solopchenko A.V., Afanaseva E.S., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2017. V. 3. № 3. P. 257.
109. Bulgakov B., Sulimov A., Babkin A., Timoshkin I., Solopchenko A., Kepman A., Avdeev V. // J. Compos. Mater. 2017. V. 51. № 30. P. 4157.
110. Terekhov V.E., Aleshkevich V.V., Afanaseva E.S., Nechausov S.S., Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // React. Funct. Polym. 2019. V. 139. P. 34.
111. Terekhov V.E., Aleshkevich V.V., Afanaseva E.S., Nechausov S.S., Babkin A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Data Br. 2020. V. 28. P. 104858.
112. Sun B.-G., Lei Q., Guo Y., Shi H.-Q., Sun J.-B., Yang K.-X., Zhou H., Li Y.-Q., Hu N., Wang H., Fu S.-Y. // Compos. Part B Eng. 2019. V. 166. P. 681.
113. Ting R.Y., Nash H.C. // Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. № 8. P. 441.
114. Laskoski M., Clarke J.S., Neal A., Keller T.M. 2017. V. 1700207. P. 1.
115. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. // React. Funct. Polym. 2020. V. 146. P. 104409.
116. Laskoski M., Shepherd A.R., Mahzabeen W., Clarke J.S., Keller T.M., Sorathia U. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2018. V. 56. № 11. P. 1128.
117. Medjahed A., Derradji M., Zegaoui A., Wu R., Li B. // Mater. Sci. Technol. 2019. V. 35. № 6. P. 661.
118. Булгаков Б.А., Бабкин А.В., Кепман А.В., Авдеев В.В. Пат. 2695606С1. АО "ИНУМИТ" Россия, 2019.
119. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Afanasieva E.S., Kepman A.V. // Abstrs Conference "Proceedings of the Thermosetting Resins." Berlin, Germany, 2018. P. 127.
120. Augustine D., Mathew D., Nair C.P.R. // Polym. Int. 2012. V. 62. № 7. P. 1068.
121. Augustine D., Mathew D., Reghunadhan Nair C. // Polym. Int. 2015. V. 64. № 1. P. 146.
122. Yin C., Sheng L., Yang Y., Liang G., Xing S., Zeng J., Xiao J. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 67. P. 38210.
123. Timoshkin I.A., Aleshkevich V.V., Afanas'eva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Polymer Science C. 2020. V. 62. № 2. P. 172.
124. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S., Afanaseva E.S., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28. № 1. P. 44.
125. Babkin A.V., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V. // SAMPE Conf. Procs. Seattle, USA, 2017. P. 713.
126. Sastri S.B., Armistead J.P., Keller T.M., Sorathia U. // Polym. Compos. 1997. V. 18. № 1. P. 48.
127. Chen Z., Guo H., Tang H., Yang X., Xu M., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 5. P. 2621.
128. Yang X., Li K., Xu M., Liu X. // Compos. Part B Eng. 2018. V. 155. P. 425.
129. Wu Z., Wang S., Zong L., Li N., Wang J., Jian X. // High Perform. Polym. 2018. V. 30. № 6. P. 720.
130. Li X., Zhou F., Zheng T., Wang Z., Zhou H., Chen H., Xiao L., Zhang D., Wang G. // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 1.

131. Yang X.L., Li K., Xu M.Z., Liu X.B. // Chinese J. Polym. Sci. 2018. V. 36. № 1. P. 106.
132. Chen L., Ren D.X., Chen S.J., Pan H., Xu M.Z., Liu X.B. // Express Polym. Lett. 2019. V. 13. № 5. P. 456–468.
133. Luo Y., Xu M., Pan H., Jia K., Liu X. // Polym. Eng. Sci. 2016. V. 56. № 2. P. 150.
134. Ren D., Li K., Chen L., Chen S., Han M., Xu M., Liu X. // Compos. Part B Eng. 2019. V. 177. P. 107419.
135. Ren D., Lei Y., Pan H., Yan L., Xu M., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2018. V. 135. № 7. P. 45881.
136. Ren D., Chen L., Yuan Y., Li K., Xu M., Liu X. // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 10. P. 1128.
137. Zou Y., Liu X. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 129. № 1. P. 130.
138. Wang G., Han Y., Guo Y., Sun J., Wang S., Zhou H., Zhao T. // Eur. Polym. J. 2019. V. 113. P. 1.
139. Wang G., Han Y., Guo Y., Wang S., Sun J., Zhou H., Zhao T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 23. P. 9921.
140. Wang G., Guo Y., Han Y., Li Z., Ding J., Jiang H., Zhou H., Zhao T. // High Perform. Polym. 2020. V. 32. № 1. P. 3.
141. Wang M., Ning Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 14. P. 11933.
142. Zu Y., Zhang F., Chen D., Zong L., Wang J., Jian X. // Polymer (Guildf). 2020. V. 198. P. 122490.
143. Derradji M., Zegaoui A., Medjahed A., Dayo A.Q., Wang J., Arse Y.B., Liu W., Liu Y.-G. // Polym. Compos. 2019. V. 40. № S1. P. E912.
144. Derradji M., Zegaoui A., Xu Y.-L., Wang A., Dayo A.Q., Wang J., Liu W., Liu Y.-G., Khiari K. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2018. V. 421. P. 13.
145. Medjahed A., Derradji M., Zegaoui A., Wu R., Li B., Wang Y., Hou L., Zhang J., Zhang M. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. № 2. P. 1800779.
146. Derradji M., Mouloud A., Trache D., Zegaoui A., Medjahed A., Tarchoun A.F., Bessa W. // High Perform. Polym. 2020. V. 32. № 5. P. 550.
147. Eid G.A., Kany A.I., El-Toony M.M., Madbouly A.M., Bashter I.I., Gaber F.A. // Arab J. Nucl. Sci. Appl. 2013. V. 46. № 2. P. 226.
148. Eren Belgin E., Aycik G.A., Kalemtas A., Pelit A., Dilek D.A., Kavak M.T. // Radiat. Phys. Chem. 2015. V. 115. P. 43.
149. Gibson R.F. Principles of Composite Material Mechanics. CRC Press, 2016.