

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 1, серия С, 2022

ОБЗОРЫ

| | |
|--|----|
| Радикальная сополимеризация с обратимой деактивацией цепи: синтез сополимеров с контролируемой последовательностью звеньев <i>Е. В. Черникова, К. О. Минеева</i> | 3 |
| Конструирование двойных полимерных сеток: обзор новых подходов <i>А. В. Шibaев, О. Е. Филиппова</i> | 30 |
| Полимерные композиты с графеном и его производными как функциональные материалы будущего <i>М. В. Гудков, Д. Ю. Столярова, К. А. Шиянова, В. П. Мельников</i> | 45 |
| Синтез, свойства и биологическая активность поли-1-винил-1,2,4-триазола и нанокompозитов серебра на его основе <i>Г. Ф. Прозорова, А. С. Поздняков</i> | 69 |

УДК 541(64+515):539.199

РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ: СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬЮ ЗВЕНЬЕВ

© 2022 г. Е. В. Черникова^{а,*}, К. О. Минеева^а^а *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Россия***e-mail: chernikova_elena@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2022 г.

После доработки 13.03.2022 г.

Принята к публикации 28.03.2022 г.

В обзоре рассмотрены вопросы контролируемого синтеза сополимеров с контролируемым распределением мономерных звеньев (статистические, градиентные, блок-статистические, блок-градиентные, мультиблочные сополимеры) в условиях радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи и способы направленного изменения последовательности соединения звеньев в макромолекулах в ходе синтеза. Обсуждается влияние микроструктуры цепи на свойства таких сополимеров.

DOI: 10.31857/S230811472220002X

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается бурное развитие направлений полимерной химии, позволяющих получать макромолекулы сложной архитектуры и строго заданного молекулярного строения. К ним относятся “живая” анионная полимеризация, псевдоживая катионная полимеризация, радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи, их комбинации друг с другом и/или с реакциями клик-химии, клик-полимеризация и т.д. [1–20]. Синтез полимеров сложной архитектуры в большинстве случаев является достаточно трудоемким и имеет скорее академическое, а не прикладное значение. Вместе с тем контролируемый синтез более простых структур (линейных сополимеров с необходимым распределением звеньев в цепи) способен решить многие практические задачи и обеспечить получение полимеров с нужным комплексом свойств. Такие сополимеры могут представлять собой заготовки для конструирования макромолекул более сложной архитектуры, например разных вариантов привитых сополимеров или мультиблок-сополимеров. Свойства сополимеров одного состава, но с разной последовательностью звеньев в цепи обычно существенно различаются. В качестве примера можно привести разную способность к самоорганизации в растворе или блоке сополимеров статистического, градиентного, блочного и блок-статистического строения или отличающиеся физико-механические свойства

статистических, чередующихся и блочных сополимеров [21–24].

Развитие методов “живой” анионной полимеризации и радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи стартовало с контроля ММ и ММР, синтеза блок- и градиентных сополимеров, а также композиционно-однородных статистических сополимеров [25–30]. В начале XXI века начались активные исследования в области получения сополимеров с точно заданным молекулярным строением, включая контролируемое распределение звеньев в цепи [31–33]. Очевидно, что оно в первую очередь определяется активностью мономеров в сополимеризации и составом мономерной смеси. Однако в ряде случаев возникает необходимость обмануть природу и получить из мономерной смеси не статистический, а, например, чередующийся сополимер или мультиблочный сополимер с короткими блоками. Решить эту задачу можно только в том случае, если активный центр макромолекулы “живет” до конца полимеризации или периодически “засыпает” и “оживает”. В ионной полимеризации полярность растворителя и объем противоиона (для неполярного растворителя) играют существенную роль в изменении кажущейся активности мономеров в сополимеризации и, как следствие, распределении мономерных звеньев [34]. Для радикальной полимеризации влияние растворителя и/или добавок, способных связываться с мономером или растущим центром, на микроструктуру

цепи характерно в меньшей степени [35]. Однако, как оказалось, в радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи появляются новые возможности управления составом сополимера, не доступные классическому радикальному процессу. В настоящем обзоре на примере радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи мы рассмотрим, какие используются инструменты, как они позволяют менять последовательность мономерных звеньев в сополимерах и к изменению каких свойств сополимеров это приводит.

РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ С ОБРАТИМОЙ ДЕАКТИВАЦИЕЙ ЦЕПИ

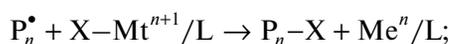
Термин “радикальная полимеризация с обратимой деактивацией цепи”, рекомендованный ИЮПАК, вошел в научную лексику в 2010 г. [36]. Несмотря на то, что в зарубежной литературе он вытеснил прежние названия “живая”, “псевдоживая” или “квазиживая” радикальная полимеризация, в отечественной литературе данный термин пока еще до конца не прижился. Под радикальной полимеризацией с обратимой деактивацией цепи понимают цепную полимеризацию, в которой радикальные активные центры обратимо переходят в неактивное состояние (деактивация), в результате чего в системе устанавливается одно или несколько равновесий между активными центрами (макрорадикалами) и временно неактивными макромолекулами (“спящими” цепями). При этом роль квадратичного обрыва макрорадикалов в кинетике процесса и образовании макромолекул становится незначительной.

Деактивация макрорадикалов происходит в результате одной из трех реакций [37]:

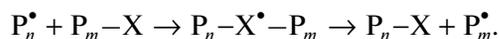
а) обрыва на стабильном или малоактивном радикале



б) переноса атома от металлоорганического соединения



в) передачи цепи по механизму присоединения–фрагментации

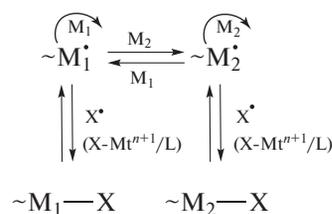


Обратная реакции (активация) приводит к регенерации активного центра на той же макромолекуле и продолжению реакции роста цепи. Наличие стадий деактивации и активации отличает радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи как от “живой” (безобрывной) анионной, так и от классической радикальной полимеризации, но одновременно она имеет черты, характерные для каждой из них. Так, способ-

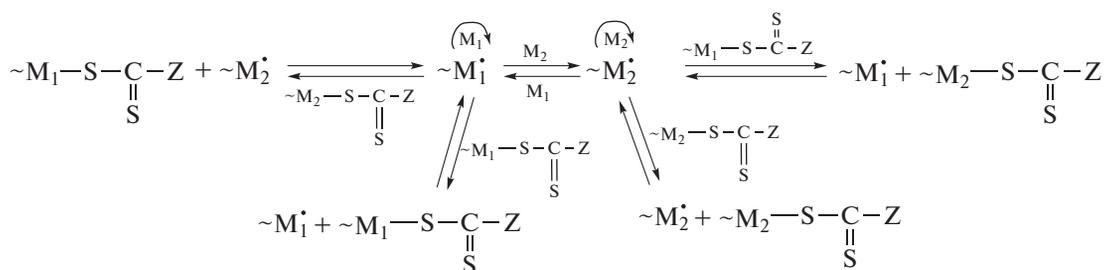
ность макромолекул превращаться в активные макрорадикалы (“оживать”) приводит к сужению ММР, росту ММ полимера при увеличении конверсии мономера и позволяет наращивать ММ готового полимера путем добавления к нему новой порции мономера, делая радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи похожей на живую анионную полимеризацию. Замена квадратичного обрыва макрорадикалов их обратимой деактивацией в свою очередь отличает ее от классической радикальной полимеризации.

Варианты и условия реализации радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи рассмотрены в многочисленных обзорах [2, 38–41]. Стоит остановиться на возможностях этого процесса в контролируемом синтезе сополимеров и его особенностях.

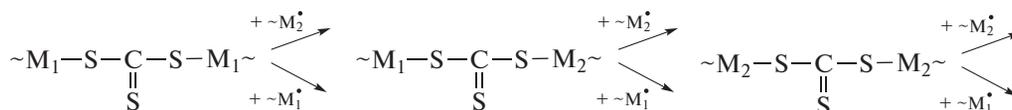
В простейшем случае бинарной сополимеризации в реакцию деактивации вступают макрорадикалы, содержащие концевые звенья мономеров M1 или M2, константы скорости которой будут зависеть от природы мономеров. Аналогично, константа скорости реакции активации также будет зависеть от природы мономеров. Следствием этого будет сосуществование нескольких равновесий деактивация–активация. Концентрация макрорадикалов с концевыми звеньями M1 и M2 может оказаться той же или отличной от классической радикальной сополимеризации в зависимости от соотношения констант равновесия и состава мономерной смеси. Для случаев обратимого обрыва и переноса атома, характеризующихся мономолекулярным механизмом активации макромолекул, такую схему, включающую четыре реакции роста цепи (для концевой модели) и два равновесия, можно представить следующим образом:



В сополимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) реакция активации бимолекулярная, поэтому с макрорадикалом с концевым звеном M1 могут взаимодействовать полимерные ОПЦ-агенты с тем же концевым звеном, соединенным с группой –SC(=S)Z, или с концевым звеном второго мономера, что увеличивает число возможных равновесий в системе уже для монофункционального ОПЦ-агента



и еще больше для бифункционального ОПЦ-агента



Наличие равновесий деактивация—активация и соотношение констант равновесия определяют кинетику сополимеризации и реализацию механизма обратимой деактивации цепи, т.е. степень контроля молекулярно-массовых характеристик. Однако они не должны влиять на состав сополимера, поскольку мономер в таких реакциях не участвует. Подробно кинетика сополимеризации и терполимеризации на примере механизма обратимого ингибирования с участием нитроксильных радикалов рассмотрены в работах [42–44]. Эту концепцию можно распространить и на сополимеризацию по механизму переноса атома и с некоторыми поправками на ОПЦ-сополимеризацию. Очевидно, что если в сополимеризацию вступают мономеры, для которых активация макро-радикалов происходит достаточно часто на протяжении полимеризации, то контроль молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров будет высоким независимо от активности мономеров [45–48]. В обратном случае сополимеризация пройдет по пути классического радикального механизма или может даже затухать со временем [49]. Если константы равновесия (константы скорости деактивации и активации) для обоих мономеров существенно различаются, то механизм сополимеризации будет определяться активностью мономеров и составом мономерной смеси. В идеальном случае активный мономер, с более высокой вероятностью находящийся на конце растущей цепи, способен обеспечить контроль ММ в сополимеризации с неактивным мономером, если первый успешно полимеризуется по механизму обратимой деактивации цепи [50–54]. Таким образом, выбор агента деактивации—активации является критическим для успешного контролируемого синтеза сополимера.

Кроме того, при сополимеризации не в условиях азеотропа состав мономерной смеси постоянно меняется, в результате чего происходит изменение мгновенного состава сополимера. В классической радикальной сополимеризации это сопровождается образованием на высоких кон-

версиях макромолекул разного состава, т.е. композиционно неоднородного сополимера. В идеальном варианте полимеризации с обратимой деактивацией цепи благодаря многократным повторениям актов деактивации и активации цепи молекулы мономеров присоединяются к постоянно “оживающим” активным центрам, что приводит к изменению состава вдоль макромолекулы на протяжении сополимеризации, и все макромолекулы имеют близкий состав. Очевидно, что для синтеза композиционно однородных сополимеров ключевым моментом является большая частота “оживления” макромолекул. Если в сополимеризации участвуют мономеры, существенно различающиеся по активности, то в результате механизма обратимой деактивации цепи формируется градиентный сополимер [55]. Следовательно, правильный выбор агента деактивации—активации дополнительно контролирует композиционную однородность сополимеров.

К настоящему времени синтез градиентных сополимеров и статистических композиционно однородных сополимеров стал рутинной задачей для радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи [1, 2]. В связи с этим более интересной и привлекательной задачей для исследователей в последние годы является разработка способов синтеза сополимеров, в которых кроме ММ и ММР контролируется микроструктура (последовательность мономеров) цепи.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ КОНТРОЛЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЦЕПИ СОПОЛИМЕРОВ

В любой сополимеризации последовательность включения мономеров в макромолекулу задается на стадии роста цепи и определяется константами сополимеризации (r_1, r_2) и соотношением мономеров в мономерной смеси.

Отсюда следует вывод о том, что в радикальной сополимеризации с обратимой деактивацией цепи, в которой “оживление” макромолекул происходит достаточно часто, контролировать мик-

роструктуру цепи можно, изменяя направленным образом: состав мономерной смеси в ходе синтеза; относительную активность мономеров в сопо-

лимеризации. В результате такого воздействия можно получить градиентные сополимеры и блок-сополимеры разного строения:



Возможна и более “тонкая” настройка микро-структуры, в ходе которой контролируется длина последовательности звеньев присоединяющихся мономеров. Данный вариант позволяет синтезировать мультиблок-сополимеры и создать заготовки для получения привитых сополимеров. Рассмотрим эти подходы подробнее.

Регулирование скорости введения мономеров в синтез

Первые сведения о синтезе градиентных сополимеров в условиях радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи появились в конце 1990-х—начале 2000-х годов [56–59]. Спонтанно градиентные сополимеры образуются в случае использования разноактивных мономеров. Условием их формирования является существенное изменение мгновенного состава сополимера в течение сополимеризации [56, 57]. Однако для достаточно большого количества пар мономеров разница в их активностях невелика. В этом случае мгновенный состав сополимера можно регулировать, задавая скорость введения одного или обоих мономеров в сополимеризацию. Впервые такой прием был осуществлен в работе [60] на примере сополимеризации эквимольной смеси стирола и ММА под действием комплексов Ru(II). По достижении конверсии стирола 52% в мономерную смесь ввели первую порцию ММА, при конвер-

сии стирола 89% добавили вторую порцию ММА. В результате авторы фактически получили триблок-сополимер, в котором каждый блок представлял собой сополимер разного состава, т.е. состав макромолекулы изменялся вдоль цепи. Эту идею развили в работе [56] в сополимеризации в массе акрилонитрила (АН) со стиролом ($r_{АН} = 0.05$, $r_{стирол} = 0.37$ [61]) и *n*-бутилакрилата (БА) со стиролом ($r_{БА} = 0.12$, $r_{стирол} = 0.88$ [61]) под действием алкилгалогенидов и CuBr с органическими лигандами. Добавляя акрилонитрил или *n*-бутилакрилат с разной скоростью в полимеризацию стирола, авторам удалось получить сополимеры с разной степенью градиентности. Данный прием применяли также в полимеризации с участием нитроксильных радикалов и в ОПЦ-полимеризации. В табл. 1 приведены примеры синтеза градиентных, блок-градиентных, блок-статистических сополимеров разными вариантами полимеризации с обратимой деактивацией цепи с использованием подхода полунепрерывной полимеризации (дозированного введения одного из мономеров в синтез). Стоит отметить, что в течение сополимеризации можно добавлять как более активный [62], так и менее активный мономер [63], добываясь нужного градиента в распределении звеньев путем выбора необходимой скорости введения мономера. При этом процесс ведут не только в гомогенных условиях, но и в гетерофазной,

Таблица 1. Примеры использования полунепрерывной полимеризации для регулирования микроструктуры сополимеров

| Метод | Мономер 1 | Мономер 2 | Литература | |
|---------------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------|------|
| Обратимое ингибирование | Стирол | 4-метилстирол | [64] | |
| | | 4-ацетоксистиро́л | [65, 66] | |
| | | 4-гидроксистиро́л | [65, 67–70] | |
| | | БМА | [70] | |
| | | 4-винилпиридин | [70] | |
| | | ММА | [71, 72] | |
| | | АК | [73, 74] | |
| | | БА | ММА | [75] |
| | | Стиро́л | [68–70, 76, 77] | |
| | | ДМАА | [78, 79] | |
| Полимеризация с переносом атома | МА | Октадецилакрилат | [80] | |
| | <i>трет</i> -БА | ГФБМА | [81] | |
| | БА | Стиро́л | [82] | |
| | | Изоборнилакрилат | [83] | |
| | ММА | <i>Трет</i> -бутилметакрилат | [84] | |
| | | Гидроксиэтилметакрилат | [85] | |
| ОПЦ-полимеризация | АН | <i>Трет</i> -бутилакрилат | [57] | |
| | ТФЭМА | Стиро́л | [56] | |
| | | МАЭФХ | [86] | |
| | Стиро́л | Акриловая кислота | [87] | |
| | | БА | [88–90] | |
| | | Акриловая кислота | [63] | |
| | | ММА | [91] | |
| | | Гексафторбутилакрилат | [92] | |
| | БМА | Гексафторбутилметакрилат | [93] | |
| | ПЭГМА | Тридекафтороктилакрилат | [94] | |
| | АН | НИПАМ | [95] | |
| | ДМАА | АК | [96] | |
| | | АК | [97] | |
| | | МАК | [97] | |
| БА | | Винилацетат | [97] | |
| | | ХГПМА | [97] | |

Примечание. АК – акриловая кислота, *трет*-БА – *трет*-бутилакрилат, БМА – бутилметакрилат, ГФБМА – 2,2,3,3,4,4,4-гексафторбутилметакрилат, ДМАА – N,N-диметилакриламид, НИПАМ – N-изопропилакриламид, МАК – метакриловая кислота, МА – метилакрилат, МАЭФХ – 2-метакрилоилоксиэтилфосфорилхолин, ПЭГМА – метиловый эфир полиэтиленгликольметакрилата, ТФЭМА – 2,2,2-трифторэтилметакрилат, ХГПМА – 3-хлор-2-гидроксипропилметакрилат.

чаще эмульсионной, полимеризации. Использование такого приема позволяет в широких пределах изменять микроструктуру макромолекул и, как следствие, свойства образующихся сополимеров. Влияние строения градиентных сополимеров на их свойства обсуждается ниже.

Влияние растворителя и/или добавок на относительную активность мономеров

В радикальной сополимеризации реакционные среды, содержащие вещества, способные к специфическому взаимодействию с мономерами или радикалами роста путем образования водо-

родных связей, донорно-акцепторных и координационных комплексов, также могут влиять на микроструктуру цепи и состав сополимера [98–101].

Сополимеризация метакриловой кислоты с ММА и стиролом или акриловой кислоты с метилакрилатом и стиролом в растворителях, способных к образованию водородных связей (ДМФА, пиридин, 1,4-диоксан, этанол, этиленгликоль), приводит к уменьшению содержания непредельных кислот в сополимерах за счет изменения относительной активности мономеров [102]. Оказалось, что АК и МАК в массе и в инертных растворителях (бензол, CCl_4) существуют в виде димеров, но в растворителях (сильных акцепторах протонов) димеры разрушаются и заменяются Н-комплексами кислота–растворитель. В результате активность АК и МАК в сополимеризации падает. Аналогичным образом изменяется активность (мет)акриламидов в сополимеризации с ММА и стиролом в растворителях, способных и не способных образовывать Н-связи с мономером [103–105].

Влияние донорно-акцепторных взаимодействий в процессах с обратимой деактивацией цепи можно проиллюстрировать данными по сополимеризации 2-винилпиридина с винилацетатом [106] и винилацетата с акриловой и метакриловой кислотой в присутствии GeCl_4 [107]. В массе независимо от состава мономерной смеси образуется большей частью поли(2-винилпиридин), а в присутствии бензойной кислоты – сополимер с регулярным чередованием звеньев обоих мономеров. В ОПЦ-полимеризации – это синтез чередующегося сополимера N-винилпирролидона с 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропил- α -фторакрилатом в присутствии бензилдитиобензоата [108].

Используя такие приемы и радикальную полимеризацию с обратимой деактивацией цепи, можно получить сополимеры одинакового химического состава с узким ММР, но с разной микроструктурой цепи [109–112].

Впервые влияние полярности растворителя на закономерности радикальной сополимеризации ММА и стирола было описано в работе [113]. Рост полярности растворителя сопровождался уменьшением констант сополимеризации мономеров и увеличением их склонности к чередованию в сополимере. В дальнейшем стало понятно, что влияние растворителя проявляется тогда, когда хотя бы один из мономеров является полярной молекулой, например, акриловая и метакриловая кислоты, акриламид и т.д. [114–119]. Многочисленные примеры реализации эффекта растворителя приведены в обзоре [120]. Один из вариантов такого эффекта – эффект избирательной сольватации активного центра или bootstrap effect [121–123]. При сополимеризации разнополярных мономеров в малополярных и полярных растворителях

их относительная активность и состав сополимеров значительно отличаются. Однако, если взять сополимеры одинакового среднего состава, синтезированные в разных растворителях, то они характеризуются одинаковой микроструктурой. Полученные результаты объясняют отличием локальных эффективных относительных концентраций мономеров возле активного центра от средних по объему. Данное явление наблюдается при сополимеризации в массе, когда один из сомономеров – хороший растворитель для образующегося сополимера, а второй – плохой. С ростом конверсии мономера состав мономерной смеси меняется, что приводит к изменению термодинамического качества такого растворителя [124]. С повышением ММ сополимера эффект избирательной сольватации усиливается [123, 125–128]. Он еще более выражен в сополимеризации в растворе: локальная концентрация растворителя и полярного мономера может отличаться от своих средних значений в объеме.

Естественно, что эффект избирательной сольватации проявляется и в радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи при изменении природы растворителя. Так, при сополимеризации ММА и N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА) активность последнего выше, чем ММА в полимеризации с переносом атома в малополярном толуоле, и, наоборот, активность ДМАЭМА резко падает при переходе к полярным ДМФА или метанолу [129].

Необычное проявление эффекта избирательной сольватации обнаружено в работе [130] при ОПЦ-сополимеризации ДМАА и 2-(N-бутилперфтороктанфторсульфонамидо)этилакрилата. Состав сополимеров, образующихся в трифтортолуоле под действием несимметричных низкомолекулярного и полимерного (на основе полидиметилсилоксана) тритиокарбонатов, существенно отличается. Причем с увеличением доли фторакрилата в мономерной смеси, это различие усиливается. Предполагается, что гидрофобный полидиметилсилоксан сольватирован фторированным мономером, вследствие чего его локальная концентрация возрастает и состав сополимера обогащается этим мономером. Влияние полимерного аддукта с нитроксильным радикалом на константы сополимеризации стирола и акриловой кислоты в 1,4-диоксане описаны в работе [131]. В отличие от низкомолекулярного аддукта применение полиакриловой кислоты (ПАК) с нитроксильным радикалом в сополимеризации приводит к четырехкратному увеличению активности АК и трехкратному понижению активности стирола в сополимеризации. Таким образом, гидрофильный полимер способствует обогащению сополимера АК. В работах [109, 132, 133] показано, что в полярном растворителе (ДМФА) гидрофобный полимерный ОПЦ-агент на основе

полистирола и гидрофильный полимерный ОПЦ-агент на основе ПАК изменяют относительную активность АК и стирола: ПАК повышает активность стирола, а ПС – активность АК. При этом ММ полимерного ОПЦ-агента также влияет на относительную реакционную способность мономеров. Такое же сильное воздействие на активность мономеров в присутствии полимерных ОПЦ-агентов на основе ПАК и ПС наблюдается в малополярном 1,4-диоксане. Однако данный эффект уменьшается с ростом конверсии мономера и тем быстрее, чем выше доля АК в мономерной смеси [23].

Таким образом, варьируя химическую природу полимерного ОПЦ-агента, его ММ и полярность растворителя, можно получить широкий спектр микроструктур сополимеров (статистическая, градиентная, блок-статистическая и др.) из мономерной смеси одного состава.

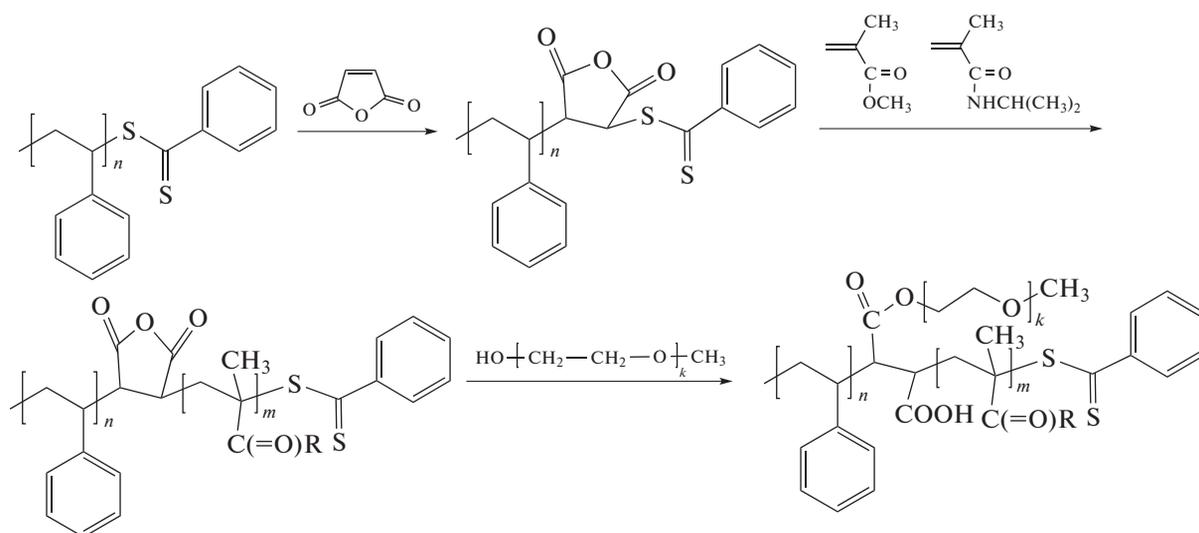
“Точечное” введение мономеров в синтез

Рассмотренные выше способы регулирования микроструктуры цепи можно отнести к синтезу полимеров с контролируемой последовательностью звеньев (sequence-controlled polymers), в которых последовательность мономеров в цепи регулируется в какой-то степени, но не полностью [134, 135]. Однако известны полимеры (белки,

олигонуклеотиды и т.д.), в которых последовательность мономерных звеньев четко задана и одинакова для всех макромолекул (sequence-defined polymers) [134]. С развитием радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи исследования способов создания макромолекул с четко заданной последовательностью мономеров стали все больше привлекать внимание исследователей.

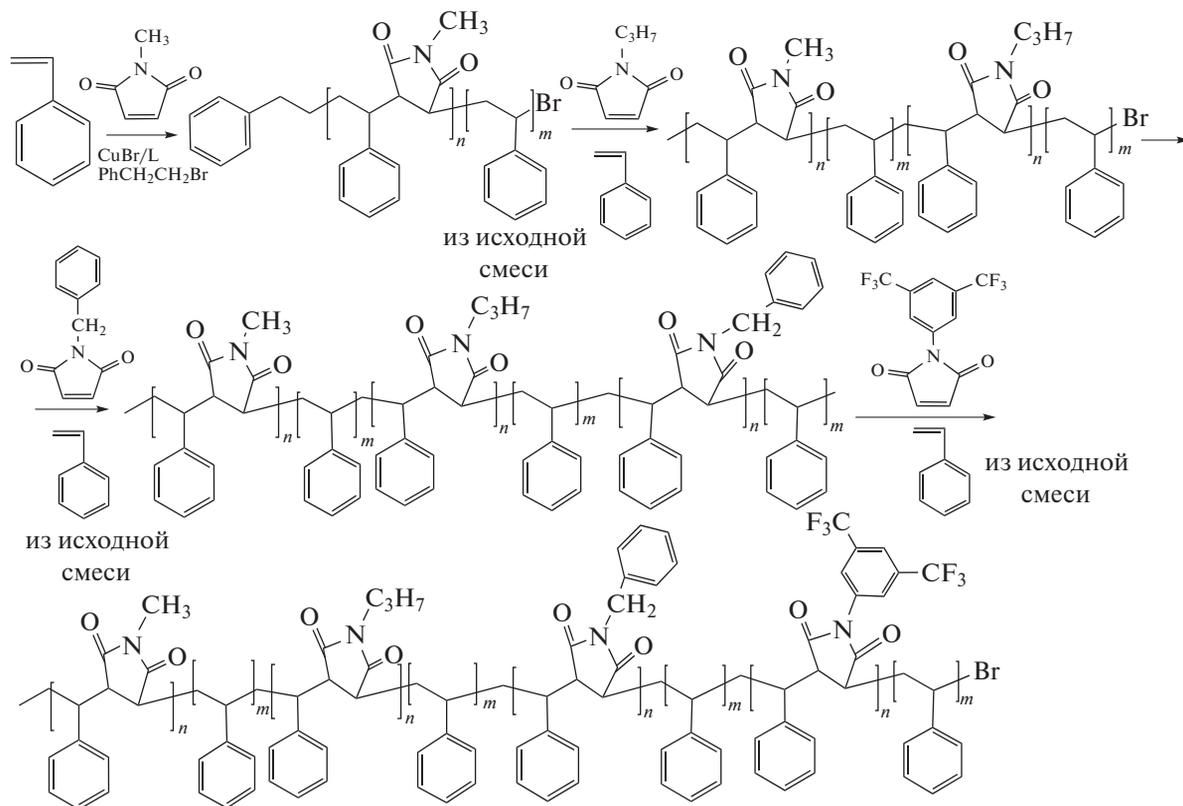
Наиболее простым вариантом является синтез строго чередующихся сополимеров на основе пары мономеров с электронно-донорным и электронно-акцепторным заместителями, в которой по крайней мере один мономер не склонен к гомополимеризации. Типичными примерами служат сополимеры стирола с малеиновым ангидридом или N-замещенными малеимидами [136–139]. В данном случае механизм обратимой деактивации позволяет синтезировать чередующиеся сополимеры с узким ММР, а при избытке стирола в мономерной смеси – блок-чередующиеся сополимеры [140–143].

Идея использования малеинового ангидрида и N-замещенного малеимида для конструирования заданной последовательности цепи оказалась привлекательной. В работе [144] ее применили для создания трехлучевого блок-сополимера ABC:

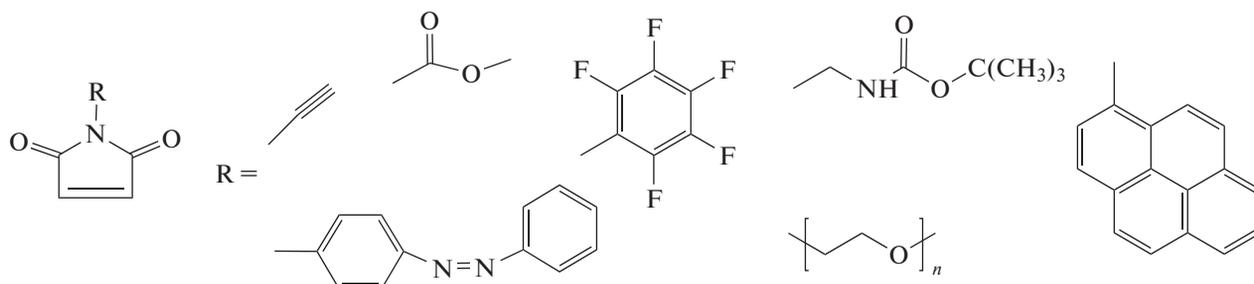


Этот подход развили в работе [145] для синтеза сополимера стирола с четырьмя замещенными малеимидами (N-пропил-, N-бензил-, N-метил- и N-3,5-бис-(трифторметил)фенилмалеимид)), которые последовательно вводили в реакцию в выбранные моменты времени. Та-

ким образом сополимеризацией с переносом атома удалось получить сополимеры заданной микроструктуры, в которых короткие блоки чередующихся сополимеров стирола и замещенного малеимида были разделены блоками полистирола:



Позже эти же авторы существенно расширили ряд функциональных N-замещенных малеимидов [146]:



Данные производные оказались удобными “инструментами” для дальнейшей модификации боковых заместителей и для прививки к цепи полистирола других полимеров в точно заданных местах макромолекулы.

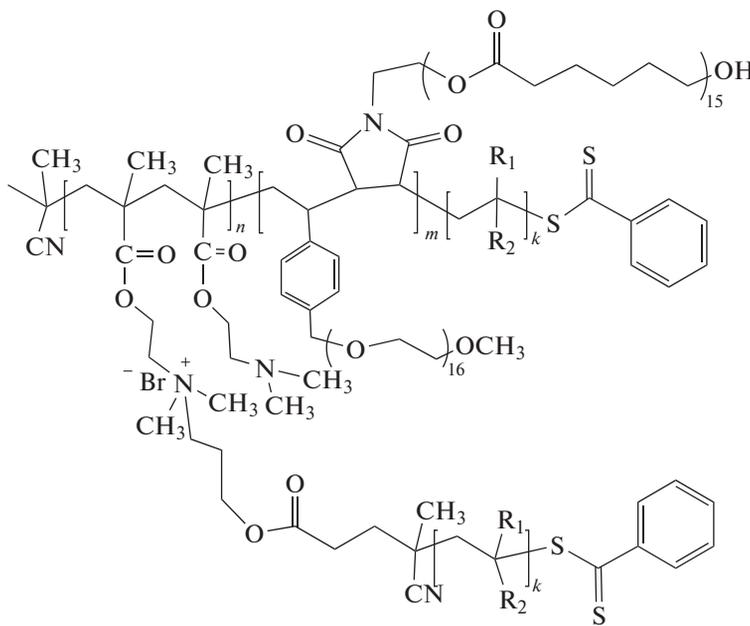
Общая идея рассматриваемого подхода заключается в добавлении на определенном этапе синтеза, например, при выбранной конверсии мономера, второго мономера, не склонного к гомополимеризации. В результате второй мономер или оказывается на конце растущей цепи, или внутри блока чередующегося сополимера определенной длины, после чего полученный полимер вступает в полимеризацию с новой порцией первого мономера или другого мономера, или смеси мономеров, способных к полимеризации и т.д. Один из примеров практической реализации данного под-

хода описан в работе [147]. Методом ОПЦ-полимеризации авторы синтезировали олигомерный ПС с узким ММР ($M_n = 1.4 \times 10^3$, $D = 1.07$) и высоким содержанием “живых” цепей. Затем добавили к нему малеиновый ангидрид, и средний прирост степени полимеризации составил 1.5. На следующем этапе нарастили на макромолекуле примерно 10 звеньев стирола из расчета, чтобы малеиновый ангидрид оказался примерно в центре цепи. После этого данные операции повторили еще несколько раз, и в итоге получили полистирол с $M_n = 5.7 \times 10^3$ и $D = 1.35$, в котором приблизительно каждые 10 звеньев стирола были разделены звеном малеинового ангидрида или коротким блоком чередующегося сополимера. Реакцией этерификации со стеариловым спиртом в результате получили привитой сополимер с

известным расположением коротких алкильных привитых цепей.

Пример синтеза макромолекул сложной архитектуры с использованием рассмотренного выше подхода методом ОПЦ-полимеризации приведен в работе [148], в которой описано получение и свойства сополимера следующего строения:

$(A\text{-прив-D})_m(B\text{-цеп-C})_nD_k$ (A – ДМАЭМА, B – производное стирола, C – производное малеимида, D – НИПАМ или ММА, или стирол, или МА). Свойства таких сополимеров отличаются от линейных аналогов и определяются их химическим составом, плотностью прививки и соотношением длины блоков.



Здесь $R_1 = H$, $R_2 = C(=O)NHCH(CH_3)_2$; $R_1 = CH_3$, $R_2 = COOCH_3$; $R_1 = H$, $R_2 = COOCH_3$; $R_1 = H$, $R_2 = C_6H_5$.

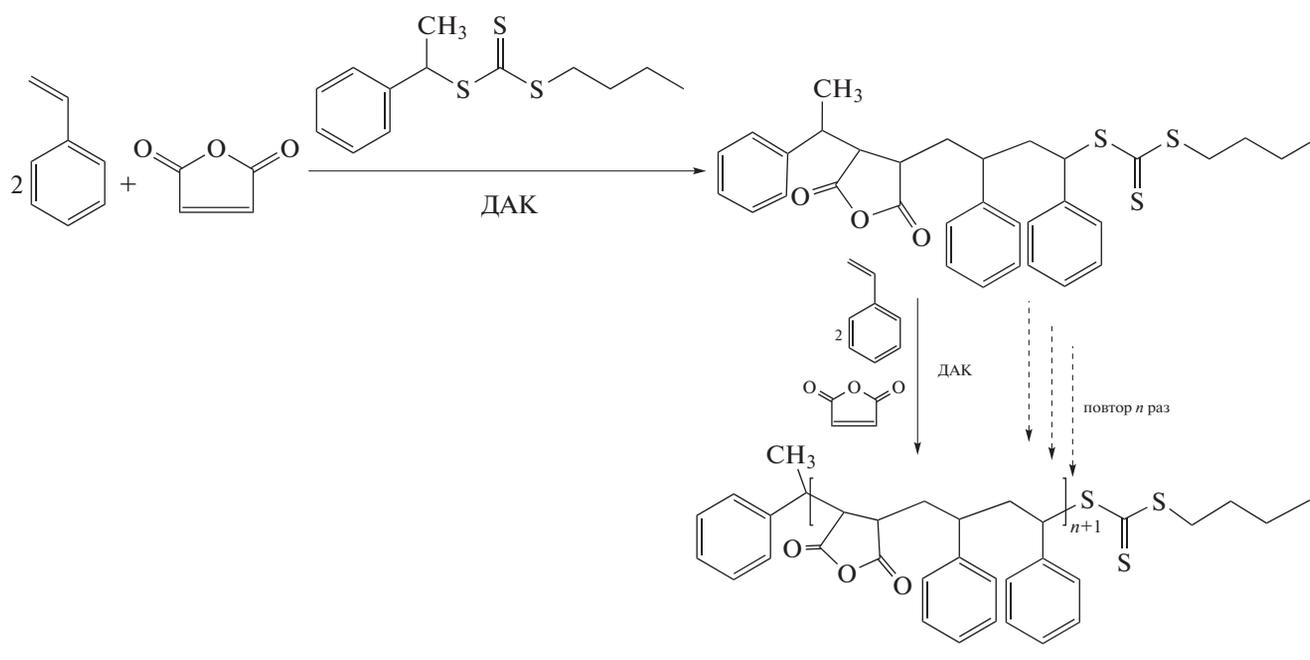
На практике невозможно точно поместить звено нужного мономера в конкретное место полимерной цепи. Этому препятствует статистическая природа цепной полимеризации. В результате неопределенность в расположении данного мономера в макромолекуле увеличивается пропорционально квадратному корню из ММ полимера [149]. В упомянутой работе авторы провели математический анализ расположения звеньев в макромолекулах сополимеров $A_nB_mC_n$ и $A_nB_nA_nC_nA_nD_nA_nC_nA_nB_n$ разного состава, образующихся в ходе полимеризации с обратимой деактивацией цепи (например, ОПЦ), включая сополимеры с мономерами, не способными к гомополимеризации. Расчеты показывают, что с увеличением длины центрального блока повышается вероятность найти звено этого блока в центре цепи. Так, для сополимера $A_{10}B_mC_{10}$ только 17.6% макромолекул содержат звено B в центре цепи при $m = 1$. При $m = 2$ эта величина возрастает примерно вдвое и равна 33.6%, и наконец для $m = 11$ она равна 95%. С увеличением числа блоков количество дефектных цепей (не удовлетворяющих требованию наличия заданного числа

блоков известной длины, соединенных в определенном порядке) растет. При этом дефектность выше для мультиблок-сополимеров, включающих короткие блоки, и она понижается с ростом их длины. Данная оценка позволяет сформулировать требования к условиям синтеза сополимеров заданной микроструктуры.

Предложенный подход пригоден большей частью для стирола (и его производных) и малеинового ангидрида/малеимида, однако он не подходит для большинства виниловых мономеров, для которых константы сополимеризации с малеиновым ангидридом или малеимидом отличны от нуля. Однако он удобен для введения этих мономеров в качестве конечного звена цепи. В таком случае можно выбрать подходящий заместитель R в структуре малеимида, чтобы придать ему нужную функциональность. Так, в работе [150] с использованием ОПЦ-полимеризации были синтезированы ПДМАЭМА и ПНИПАМ с конечным звеном трифторацетата N-2-аминоэтилмалеимида, а также блок-сополимеры, блоки которых были разделены звеном замещенного малеимида. Звено малеимида с концевой аминогруппой можно использовать для биоконъюгации, присоединения флуоресцентного красителя и т.д.

Сополимеры стирола и малеиновой кислоты представляют интерес для различных биомедицинских применений. В работе [151] предложен любопытный способ получения периодического

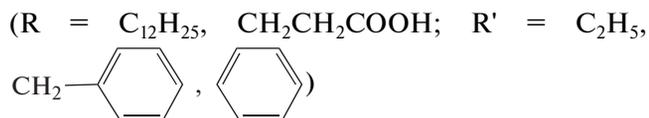
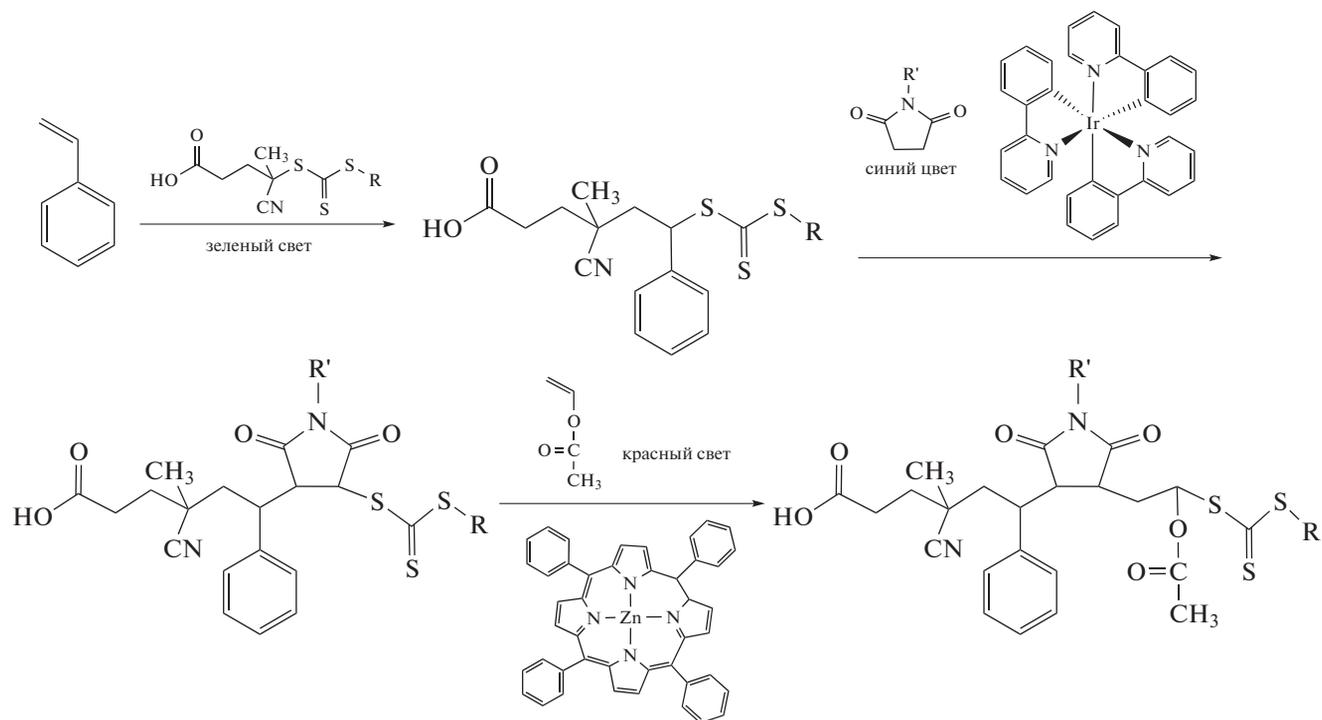
сополимера АВВ (малеиновая кислота–стирол–стирол) сочетанием ОПЦ-полимеризации и итеративного подхода с последующим гидролизом звеньев малеинового ангидрида.



Суть его заключалась в том, что в полимеризацию вводили 2 мольных эквивалента стирола, 1 эквивалент малеинового ангидрида в расчете на 1 эквивалент ОПЦ-агента. После практически полного исчерпания мономеров добавляли их следующую порцию в том же соотношении. При этом в реакцию вводили необходимое количество инициатора. Число повторений стадий добавления мономеров определялось величиной степени полимеризации (10–50), которую необходимо было получить. Мольная доля малеинового ангидрида в конечном сополимере соответствовала требуемому соотношению 2 : 1. Однако авторы наблюдали некоторую неоднородность в распределении звеньев и небольшой разброс в ММ, которые усиливались с ростом ММ сополимера.

Параллельно исследовалась возможность конструирования полимеров путем включения в макромолекулу единичного звена мономера (single unit monomer insertion, SUMI). Известные примеры в этой области связаны с использованием ОПЦ-полимеризации. Первые сведения о такого рода синтезе были представлены в работах Zard S.Z. с соавторами [152–154] и связаны с взаимодействием ксантатов (R–O–C(=S)S–R') с неактивными мономерами (винилацетат, аллиловые соединения) под действием УФ-облучения, фото- и термоинициаторов. Этот подход был в дальнейшем распространен на дитиобензоаты и

тригиокарбонаты и на более активные мономеры (стирол, акриловые мономеры) [155–160]. Несмотря на то, что реакция протекала с высоким выходом, в ряде случаев наблюдалось образование различных побочных продуктов, включая олигомеры и продукты рекомбинации радикалов инициатора; образование первых обусловлено относительно невысокой константой передачи на ОПЦ-агент [160]. Для некоторых комбинаций мономерных пар удавалось добиться последовательного введения двух мономерных звеньев (например, стирол и малеиновый ангидрид) [134]. Впоследствии ОПЦ-полимеризация с фотоиницированным переносом электрона/энергии была применена для синтеза коротких олигомеров стирола, акрилатов и других мономеров с контролируемой последовательностью звеньев и узким ММР [161–164]. Например, в работе [164] продемонстрирована возможность последовательного введения трех разных мономерных звеньев в молекулу ОПЦ-агента и получение моно- и телехеликов, содержащих одну или две концевые карбоксильные группы соответственно. При наличии подходящих функциональных заместителей в уходящей группе ОПЦ-агента такие олигомеры могут рассматриваться как заготовки для создания более сложных молекулярных структур:



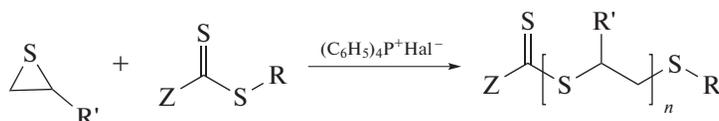
Основные достижения в синтезе полимеров и олигомеров с контролируемой последовательностью мономерных звеньев путем “точечного” введения мономеров в макромолекулу обобщены в обзорах [134, 135, 165].

В заключение этого раздела стоит привести еще два подхода к конструированию макромолекул с точно заданной последовательностью звеньев.

Первый основан на последовательных многокомпонентных реакциях, в которых каждый мономер содержит функциональную группу для определенной клик-реакции [166]. Сочетанием набора таких функциональных мономеров можно получать линейные, разветвленные и древооб-

разные сополимеры с заданной последовательностью звеньев.

Во втором подходе используют гибридную сополимеризацию, сочетающую два разных механизма при использовании одного и того же вещества и двух мономеров, способных полимеризоваться только по одному из механизмов. Так, сочетание механизма ОПЦ и анионного раскрытия цикла, где в качестве ОПЦ-агентов используют симметричные и несимметричные тритиокарбонаты, дитиобензоаты и дитиокарбаматы, а мономеров – стирол или акриламиды и циклические сульфиды, описано в работах [166–169]. В случае циклического сульфида и дитиокарбонильного соединения (оно же – ОПЦ-агент) полимеризация протекает с раскрытием цикла по анионному механизму в присутствии (C₆H₅)₄P⁺Hal⁻:



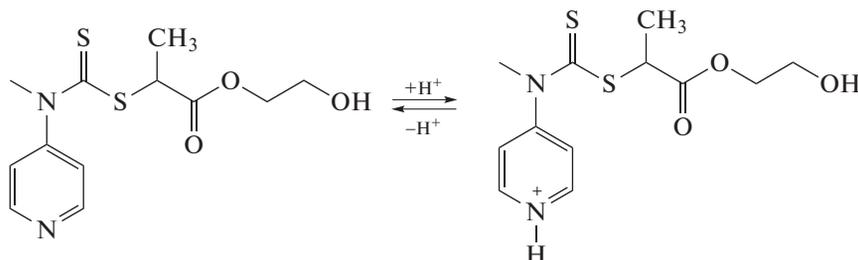
При полимеризации винилового мономера под действием ОПЦ-агента и радикального инициатора образуется полимер с концевыми группами ZC(=S)S– и R–. Затем к полученному полимеру добавляют циклический сульфид и (C₆H₅)₄P⁺Hal⁻ и проводят полимеризацию сульфида, в результате чего образуется диблок-сополимер. Если в реакционной смеси одновременно

содержатся радикальный инициатор и (C₆H₅)₄P⁺Hal⁻, то анионный механизм можно активировать нагреванием реакционной смеси, а радикальный – УФ-облучением [169]. Это позволяет получать ди-, три- и мультиблок-сополимеры путем последовательного изменения способа активации полимеризации.

Аналогичная идея лежит в основе сочетания псевдоживой катионной и ОПЦ-полимеризации [170–173]. Для активации катионного механизма в реакцию вводится систему, включающую мономеры, полимеризующиеся по ОПЦ (метилакрилат) или по катионному механизму (изобутилвиниловый эфир), и ОПЦ-агент, вводят кислоту Льюиса, а для радикального механизма – радикальный инициатор. Такую полимеризацию можно проводить последовательно, заменяя один активатор на другой с образованием блок-сополимера и даже

мультиблок-сополимера или вводя их одновременно и получая сополимер.

Наконец, в работе [174] был предложен уникальный ОПЦ-агент, позволяющий осуществлять как ОПЦ-полимеризацию, так и полимеризацию с раскрытием цикла. В своей кислой и основной форме он был способен обеспечить полимеризацию по ОПЦ-механизму неактивных и активных мономеров и с раскрытием цикла – мономеров, полимеризующихся под действием нуклеофильных и электрофильных соединений соответственно.



Это позволяет синтезировать мультиблок-сополимеры с заданной длиной блоков и узким ММР путем последовательного введения нужных мономеров и изменения рН среды.

Таким образом, к настоящему времени в руках экспериментаторов появился широкий набор инструментов, основанный на применении радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, для создания макромолекул необходимого состава с нужной последовательностью звеньев в цепи.

ГРАДИЕНТНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Синтез градиентных сополимеров

Градиентные сополимеры представляют собой уникальный класс сополимеров, в которых состав плавно изменяется вдоль цепи и один конец макромолекулы обогащен преимущественно одним мономером, а другой – вторым мономером [21, 175–180]. Такое строение отличает градиентные сополимеры



от статистических



и блочных



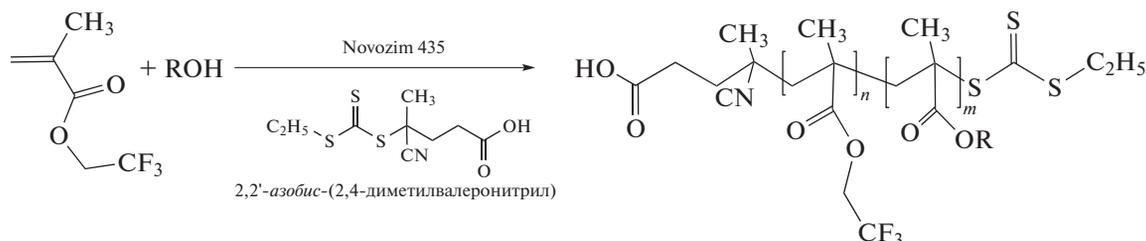
и придает им необычный комплекс свойств.

Градиентные сополимеры в условиях радикальной полимеризации с обратимой деактивацией

цепи образуются в двух случаях: 1) самопроизвольно при сополимеризации мономеров, сильно различающихся по активности (например, активный и неактивный мономер – стирол и N-винилпирролидон [54], акриловая кислота и винилацетат [112]); 2) вынуждено при сополимеризации мономеров близкой активности, когда мономеры вводят в реакцию с разной скоростью, постоянно меняя таким образом состав мономерной смеси (например, стирол и акриловая кислота [73], акрилонитрил и НИПАМ [95], акрилонитрил и акриловая кислота [96]). Оба варианта синтеза пригодны для всех способов реализации радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи: полимеризации с участием стабильных или малоактивных радикалов [64–67, 70, 71, 74, 76–80, 181–187], полимеризации с переносом атома [47, 56, 81–83, 85, 188–197] и ОПЦ-полимеризации [58, 88, 81, 93, 94, 97, 198–203].

В полунепрерывной сополимеризации мономеров близкой активности чаще один мономер находится в исходной реакционной смеси, а второй вводят в нее с постоянной скоростью. Однако в ряде случаев для создания искусственного градиента используются и другие приемы. Один из них, предложенный в работах группы J.M. Torkelson, заключается в том, чтобы постепенно увеличивать скорость ввода второго мономера в течение полимеризации [69, 70, 77, 185, 204–207]. Другой прием основан на применении безэмульсионной ОПЦ-полимеризации, в которую последовательно вводят порции стирола и БА разного состава [88]. Роль стабилизатора и полимерного ОПЦ-агента выполняет диблок-сополимер полистирола и ПАК, содержащий 5 и

20 звеньев стирола и АК соответственно. В случае линейного градиента мольная доля вводимого стирола последовательно уменьшается, а для градиента V-типа она сначала уменьшается и затем увеличивается до начального значения. Третий прием заключался в том, что второй мономер образуется *in situ* по реакции перэтерификации, катализируемой ферментом Novozim® 435 [208].



Описанные выше стратегии синтеза градиентных сополимеров все же не позволяют строго контролировать профиль изменения содержания мономеров вдоль полимерной цепи. Для решения этой задачи ряд исследователей осуществил кинетическое моделирование сополимеризации с учетом механизма обратимой деактивации цепи и способа реализации синтеза – непрерывный или полунепрерывный [84, 90, 192, 209–226]. Существенным моментом является знание констант сополимеризации, средних констант элементарных стадий, зависящих от текущего состава мономерной смеси и вязкости реакционной среды. С учетом того, что для многих пар мономеров полный набор требуемых констант неизвестен, авторам приходится использовать поправочные коэффициенты для достижения соответствия между экспериментальными и прогнозируемыми величинами. В работах [84, 90, 215–223] авторы моделировали последовательность звеньев вдоль цепи в зависимости от типа процесса (непрерывный или полунепрерывный) и механизма полимеризации (обратимое ингибирование [220–223] или ОПЦ-полимеризация [224–226]). Сверка соответствия рассчитанного профиля градиентности и экспериментального проводится обычно путем определения изменения среднего состава сополимера методами спектроскопии ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии или путем нахождения распределения триадного состава звеньев методом спектроскопии ЯМР ^{13}C .

Свойства градиентных сополимеров

Свойства градиентных сополимеров обсуждаются в многочисленных обзорах и статьях, например в работах [21, 55, 178].

Градиентные сополимеры, как и блок-сополимеры, обладают способностью к самоорганизации в растворе, массе или тонких пленках, однако

Трифторэтилметакрилат взаимодействует со спиртом (гексанол, бензиловый спирт, монозамещенный ПЭГ₃₅₀, (\pm)-2-октанол) и частично превращается в соответствующий эфир. В присутствии инициатора и ОПЦ-агента запускается ОПЦ-полимеризация и в результате образуется градиентный сополимер

их поведение различается. Например, блок-градиентные сополимеры ПАК–блок–П(АК–град–стирол) в отличие от блок-сополимера ПАК–блок–ПС растворяются в водно-щелочных средах уже при комнатной температуре и образуют наноразмерные агрегаты при умеренных значениях рН и высокой ионной силе раствора. Они обладают рН-чувствительными свойствами и способны обратимо изменять агрегационное число при изменении рН или ионной силы [49, 73, 123, 183, 227, 228]. В то же время блок-сополимеры ПАК–блок–ПС формируют замороженные агрегаты, устойчивые к изменениям внешней среды; исключение составляют блок-сополимеры с короткими блоками [229]. Аналогичной способностью образовывать динамические агрегаты обладают блок-градиентные сополимеры АК и БА в отличие от триблок-сополимеров ПАК–блок–ПБА–блок–ПАК [230–235]. Градиентные и блок-градиентные сополимеры могут быть стимулочувствительными и образовывать агрегаты при изменении рН или температуры [215, 236–238].

Самоорганизация градиентных сополимеров может происходить и в процессе синтеза, если реакционная среда является термодинамически плохим растворителем для образующегося сополимера. Этот процесс в чем-то близок к полимеризации, вызывающей самоорганизацию (polymerization-induced self-assembly) [239]. Суть ее заключается в следующем. При полимеризации мономера под действием “живого” полимера, полученного одним из вариантов полимеризации с обратимой деактивацией цепи, в растворителе, термодинамически хорошем для “живого” полимера и плохом для растущего блока, происходит постепенная потеря растворимости последнего. Следствием этого является самоорганизация блок-сополимера в растворителе, селективном по отношению к одному из блоков, в частицы нано- или микронного размера определенной морфо-

логии, в которых происходит дальнейший рост второго блока. Аналогичный процесс наблюдается и в том случае, если провести сополимеризацию с обратимой деактивацией цепи мономеров, значительно различающихся своей активностью, в селективном растворителе по отношению к одному из гомополимеров, образуемых из данных мономеров [54, 112, 240–244].

Поведение градиентных и блочных амфифильных сополимеров (например, стирола и АК, БА и АК, октафторпентилакрилата и АК) на межфазной границе также разное [23, 133, 184, 236, 245]. Так, градиентные сополимеры стирола и АК характеризуются наибольшим межфазным давлением на границе раздела хлороформ–вода по сравнению с диблок-сополимерами того же состава и ММ [184]. Аналогичные явления характерны и для градиентных сополимеров фторакрилата и АК [245]. Структурирование наблюдается и в тонких пленках, формирующихся на стеклянной подложке испарением растворителя, для градиентных сополимеров стирола и АК в отличие от их статистических аналогов [23].

Свойства и способность к фазовому разделению в блоке статистических, градиентных и блочных сополимеров определяются параметрами парных взаимодействий (термодинамической совместимостью/несовместимостью гомополимеров) [236, 246–250]. Например, в работе [247] проанализировано поведение статистических композиционно однородных и неоднородных сополимеров, градиентных, блочных и блок-градиентных сополимеров стирола и метилакрилата, а также стирола и *трет*-бутилакрилата. Микроструктура цепи сополимеров стирола и МА и композиционная (не)однородность влияют на температуру стеклования сополимеров. Градиентные сополимеры образуют оптически прозрачные пленки, как и статистические однородные сополимеры. Кроме того, в ходе микрофазового разделения образуются аналогичные по составу фазы, как и в статистическом неоднородном сополимере. В результате механические свойства этих сополимеров оказываются близкими. Для пары стирол – *трет*-БА различия в свойствах статистических и градиентных сополимеров менее заметны вследствие близких значений параметра взаимной растворимости мономерных звеньев в полимере. В этом случае микрофазное разделение наблюдается только для блочного и блок-статистического сополимеров, для которых проявляются две температуры стеклования на кривых ДСК. В градиентных сополимерах смешение мономеров вдоль цепи (в отличие от блочных) приводит к большему увеличению совместимости между фазами, чем в блочных [251].

Профиль градиента, а также ММ сополимера влияют на фазовое поведение сополимеров, что проявляется, в частности, в изменении темпера-

тур и ширины фазовых переходов, релаксации энthalпии в области стеклования [65–70, 74, 77, 252]. Например, температура стеклования статистических и градиентных сополимеров стирола и 4-метилстирола одинакового состава не различается, а ширина и положение пиков восстановления энthalпии отличаются существенно [65]. У первых они уже и интенсивнее, а у вторых шире, и максимум сдвинут в область низких температур. Для сополимеров разнополярных мономеров различие в поведении проявляется ярче. Так, градиентные и блочные бинарные сополимеры стирола с 4-ацетокси- или 4-гидроксистириолом характеризуются двумя температурами стеклования [67]. Для диблок-сополимеров температурные переходы из стеклообразного в высокоэластическое состояние узкие, а для градиентных – широкие. Причем ширина перехода растет с увеличением степени градиентности сополимера. В отличие от градиентных сополимеров статистические сополимеры стирола и 4-гидроксистирола близкого состава (~60 мол. % стирола) характеризуются одной температурой стеклования, и температурный интервал стеклования заметно уже [66]. Интересно, что уменьшение содержания стирола в градиентном сополимере приводит к уширению интервала стеклования и наблюдается только одна температура стеклования. В отличие от статистического сополимера градиентный, добавленный в количестве 5 мас. % к смеси полистирола (80 мас. %) и поликапролактона (20 мас. %), оказывается пригодным для компатибилизации смеси гомополимеров.

Проявление одной или двух температур стеклования у градиентных сополимеров зависит не только от степени градиентности и состава сополимера, но и от термодинамической (не)совместимости компонентов. В работе [69] методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучили микрофазное разделение в сополимерах стирола с 4-гидроксистириолом и стирола с БА разной микроструктуры. Микрофазное разделение в высокомолекулярных градиентных сополимерах стирола с 4-гидроксистириолом аналогично блок-сополимерам. С уменьшением ММ градиентных сополимеров оно становится менее выраженным. Для сополимеров стирола с БА те же тенденции, однако микрофазное разделение проявляется слабо. Сравнение сополимеров стирола с 4-гидроксистириолом (компоненты сильно несовместимы) и стирола с БА (умеренно несовместимы) разной микроструктуры методом ДМА показало, что в обоих случаях для выбранных составов блок-сополимеры характеризуются двумя температурами стеклования, а статистические и градиентные – одной [68]. При этом ширина температурного интервала стеклования у градиентных сополимеров в несколько раз больше, чем у статистических. Повышение несовместимости

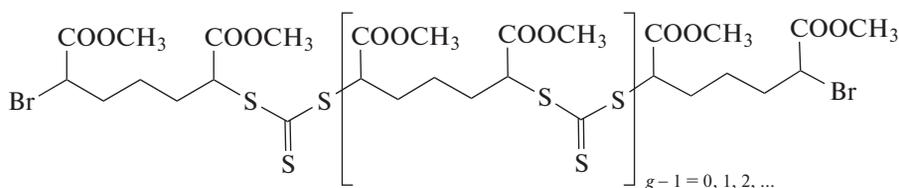
компонентов сопровождается уширением области стеклования. Более детальное исследование влияния степени градиентности (линейная, сигмоидальная, блок-градиентная, блок-статистическая) на процессы стеклования проведено в работе [70] на примере сополимеров стирола с БА, *трет*-БА, 4-винилпиридином, *n*-бутилметакрилатом (БМА) и 4-ацетоксистирилом. Полученные результаты хорошо коррелируют с оценками теории самосогласованного поля. Чем выше степень несовместимости компонентов, тем шире температурный интервал стеклования, и наибольшего значения он достигает у сигмоидального градиента. Для слабо несовместимых компонентов (стирол-БМА) последовательность звеньев в градиенте практически не влияет на стеклование сополимера. Сочетание методов спектроскопии диэлектрической релаксации и ДСК позволило на примере сополимеров стирола и БА объяснить разный температурный интервал стеклования у статистических и градиентных сополимеров отличием в спектрах релаксации сегментов [77]. Возможность варьировать ширину температурного интервала стеклования, изменяя химическую природу сомономеров, состав, степень градиентности и ММ, делает градиентные сополимеры привлекательными для использования в качестве амортизационных материалов.

Применение градиентных сополимеров может быть достаточно разнообразным и не ограничивается демпферными материалами [68]. Наряду с блок-сополимерами они могут быть использованы в качестве компатибилизаторов смесей несмешивающихся полимеров [66, 92, 206, 253–256], стабилизаторов гетерофазной полимеризации [181, 182, 227, 257], материалов с памятью формы [258, 200], наноконтейнеров и биоконъюгатов для применения в медицине [259–261], ПАВ для экстракции производных металлов в сверхкритическом CO_2 [29], для модификации межфазной границы [262], получения разделительных мембран [94, 263], проводящих материалов и фотовольтаики [91, 264–266]. К сожалению, только некоторые из них были реализованы на практике, что, по-видимому, обусловлено необходимостью удешевления и упрощения синтеза, чтобы сделать его технологически эффективным и экономичным.

МУЛЬТИБЛОЧНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ И ИХ СВОЙСТВА

Мультиблок-сополимеры — это блок-сополимеры, содержащие в своем составе более трех

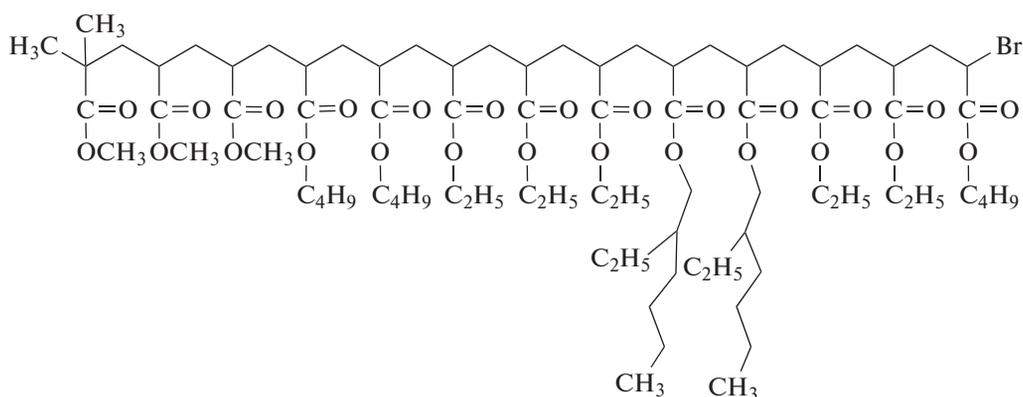
блоков. С точки зрения контролируемого синтеза их можно получать либо последовательной полимеризацией нового мономера после исчерпания предыдущего (с выделением или без выделения промежуточных полимеров), либо путем сборки готовых блоков в единую конструкцию с помощью клик-реакций. Впервые об использовании радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи для получения мультиблок-сополимеров сообщили в 1999 г. [267], однако подробное описание такого синтеза появилось позже [268]. Авторы синтезировали пентаблоки стирола и ММА ПММА-блок-ПС-блок-ПММА-блок-ПС-блок-ПММА и ПС-блок-ПММА-блок-ПС-блок-ПММА-блок-ПС полимеризацией с переносом атома в массе под действием бифункционального инициатора, что позволило осуществить реакцию в три стадии. Однако дисперсность блок-сополимеров была относительно высокой (1.8–2.0). Позже для синтеза пентаблок-сополимера ДМАЭМА и ММА применили ОПЦ-полимеризацию с участием монофункционального дитиобензоата [269]. В отличие от полимеризации с переносом атома в ОПЦ-процессе на каждой последующей стадии требуется дополнительно вводить инициатор для образования активных центров. Следствием этого является уширение ММР от стадии к стадии, и дисперсность конечного блока составила 1.8. Независимо, важность оптимизации концентрации инициатора продемонстрирована в работе [270], в которой показано, что при неправильном выборе соотношения [ОПЦ-агент] : [инициатор] происходит не только образование “мертвых” цепей, но и потеря функциональности концевых групп от исходного ОПЦ-агента. Решением проблемы может быть увеличение доли “живых” цепей за счет уменьшения концентрации инициатора или сокращения числа стадий. В работе [271] рассмотрены оба варианта на примере дитиобензоата и симметричного тритиокарбоната, с использованием которых пентаблок-сополимеры образуются в пять и три стадии соответственно. Действительно, уменьшение концентрации инициатора позволило понизить дисперсность на пятой стадии до 1.2, а при проведении пяти стадий с участием тритиокарбоната синтезирован гептаблок-сополимер с дисперсностью ниже 1.2. Согласно другому подходу, описанному в работе [272], уменьшения числа стадий можно добиться применением полифункциональных ОПЦ-агентов, например



Однако в этом случае следует ожидать высокую композиционную неоднородность и дисперсность конечного продукта, поскольку макромолекула может расти неравномерно. Действительно, полученные блок-сополимеры характеризовались широким, в ряде случаев полимодальным ММР, что подтверждает высказанное соображение.

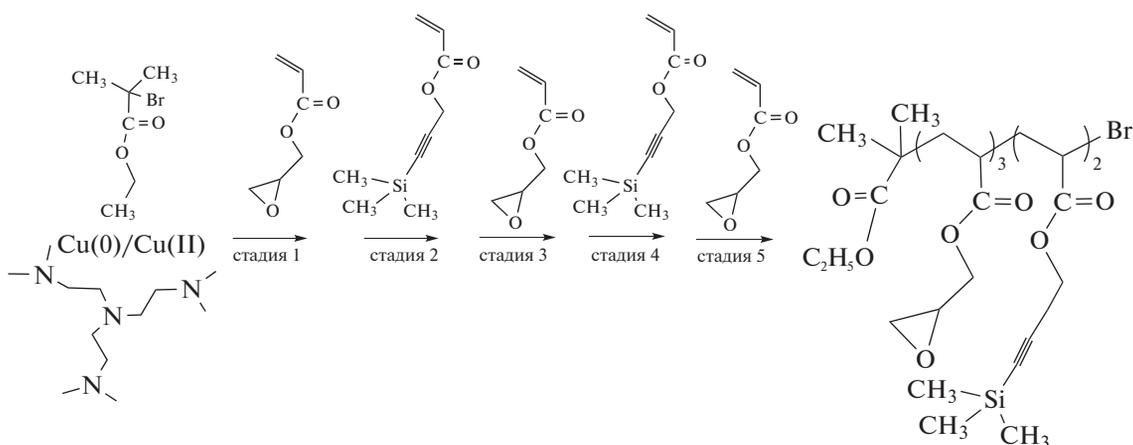
Следовательно, необходимо менять стратегию синтеза и добиваться композиционной однородности мультиблок-сополимеров. Первые шаги в этом направлении были предприняты в полимеризации с переносом атома и ОПЦ-полимеризации в начале 2010-х годов. Так, сообщается об итеративном методе полимеризации с переносом

электрона с участием $\text{Cu}(0)$ (вариант полимеризации с переносом атома), позволяющем с высокой степенью контролировать микроструктуру мультиблок-сополимера $\text{A-B-C-D-E}\dots$ с высоким выходом без необходимости очистки промежуточных продуктов [273]. Реализация подхода была продемонстрирована как на последовательной гомополимеризации МА, в которой по окончании полимеризации мономера добавлялась его следующая порция, так и на синтезе мультиблок-сополимера ПМА-блок-ПБА-блок-ПЭА-блок-ПЭГА-блок-ПЭА-блок-ПБА (ПЭА – полиэтиллакрилат, ПЭГА – поли-2-этилгексилакрилат):



Правда, блок-сополимером данный продукт можно назвать весьма условно, так как длина каждого блока составляет от 1 до 5 в зависимости от стадии, что обусловлено применением очень высокой концентрации инициатора этил-2-бромизобутирата. Тем не менее, авторам удалось получить продукт высокой композиционной однородности. Кроме того, показаны разные варианты модификации концевой группы (Br) для последующего использования в клик-реакциях. Этот же прием был использован в работе [274] для синтеза звездообразного мультиблок-сополиме-

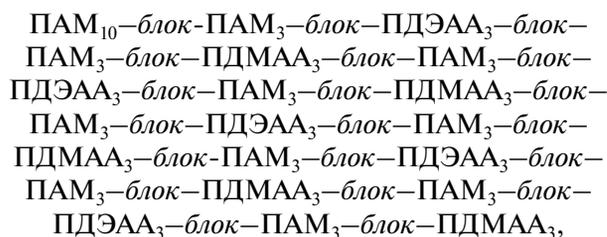
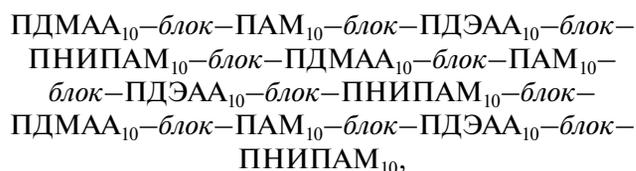
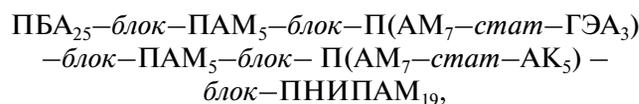
ра, каждый из пяти лучей которого состоял из четырех коротких блоков полиакрилатов с разными алкильными заместителями. Близкая идея реализована в работе [275] при синтезе пентаблок-сополимеров на основе глицидилакрилата и 3-триметилсиланилпроп-2-инилового эфира акриловой кислоты, в которых длина блоков была выше за счет уменьшения соотношения инициатор : мономер в четыре раза. Используя глицидильную и триметилсилильную группы, авторы затем провели их модификацию путем тиол-галоген, тиол-эпоксид и азид-алкин клик-реакций:



Описанный выше подход был усовершенствован в работе [276]. Путем аккуратного выбора соотношения концентраций инициатора, CuBr_2 и лиганда авторам удалось найти условия для реализации первой и последующей стадий с максимальным выходом “живых” цепей и конверсией мономера 95–100%, наращивая на каждом этапе блок длиной в ~ 100 звеньев. Тем не менее на хроматограммах промежуточных и конечных продуктов блок-сополимеризации видны небольшие плечи в низкомолекулярной области, отвечающие “мертвому” полимеру, содержащемуся в блоках-предшественниках. Следующий шаг в развитии этого направления – синтез линейных триблок-сополимеров в воде с узким ММР ($\mathcal{D} = 1.1$), высоким выходом на каждой стадии и содержанием “живых” цепей более 90% [277], а затем и мультиблок-сополимеров на основе ДМАА, НИПАМ, ДЭАА и монометилового эфира полиэтиленгликольакрилата (ПЭГА) [278], а также 4-акрилоилморфолина (АМ) [279] и звездообразных мультиблок-сополимеров [280]. Наконец, повысить эффективность получения мультиблок-сополимеров удалось, применив в полимеризации с переносом электрона УФ-облучение ($\lambda_{\text{макс}} = 360$ нм) [281]. С увеличением длины блоков, естественно, количество “живых” цепей уменьшается. В связи с этим число блоков, которые можно нарастить без заметного уширения ММР, падает с ростом их степени полимеризации P_n . Если макромолекула состоит из 11 блоков, P_n каждого из которых равна 3, построенных из метил-, этил-, гидроксиэтил- и солкетальакрилата, то дисперсность конечного блок-сополимера \mathcal{D} равна 1.19. В случае 8 блоков из тех же мономеров с P_n каждого из которых 10, дисперсность $\mathcal{D} = 1.10$. При $P_n = 25$ каждого из 6 блоков $\mathcal{D} = 1.15$ и при $P_n = 100$ каждого из 5 блоков $\mathcal{D} = 1.21$. Преимущество этого подхода – возможность мгновенного прекращения инициирования путем выключения облучения и возможность проведения реакции при комнатной и пониженной температуре, что было реализовано в работах [282–285].

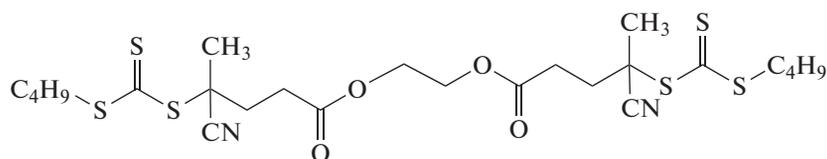
Наряду с полимеризацией с переносом атома (электрона) ОПЦ-полимеризация также активно стала использоваться для конструирования мультиблок-сополимеров. Так, впервые методом

ОПЦ удалось синтезировать гекса-, додека- и икосаблок-сополимеры [286]:



где ГЭА – гидроксиэтилакрилат. В дальнейшем условия синтеза мультиблок-сополимеров удалось оптимизировать так, чтобы конверсия на каждой стадии составляла не менее 99%, а количество “живых” цепей не менее 97% [287, 288]. Ключевым моментом в этом синтезе является выбор мономеров с высокой константой скорости роста для достижения высокого выхода, соотношения концентраций инициатора и ОПЦ-агента, а также температуры для практически полного разложения инициатора на каждой стадии. Это позволяет уменьшить прирост “мертвых” цепей и минимизировать длину “переходной зоны” между блоками, образующейся за счет сополимеризации остаточного с предыдущей стадии мономера с добавленным на новой стадии мономером. Данное соображение было доказано моделированием образования декаблок-сополимера и сравнением с экспериментально полученными данными [289].

Сократить число стадий можно путем повышения функциональности ОПЦ-агента. Так, описан трехстадийный синтез пентаблок-сополимера ПГЭМА-блок-ПДМАЭМА-блок-ПЭГМА-блок-ПДМАЭМА-блок-ПЭГМА и ПДМАЭМА-блок-ПЭГМА-блок-ПДМАЭМА-блок-ПЭГМА-блок-ПДМАЭМА с использованием триэтиокарбоната [290]:

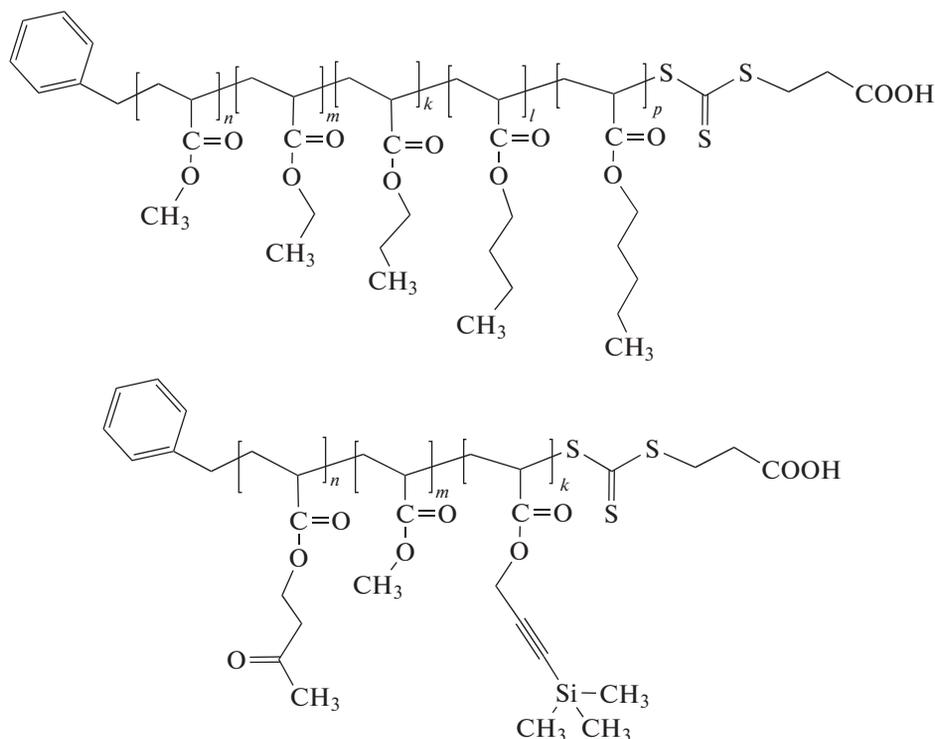


Следующим шагом в оптимизации синтеза стало фантастическое увеличение скорости реакции – каждая стадия завершалась в течение ~3 мин при протекании реакции на воздухе [291]. Этого удалось достичь применением низкотемпературного инициатора 2,2'-азобис-[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорида (VA-044) и высокой температуры синтеза. Данный процесс можно проводить и на уровне микроколичеств реагирующих веществ, сохраняя его преимущества: высокую скорость и толерантность к кислороду воздуха [292].

Масштабирование синтеза мультиблок-сополимеров методом ОПЦ с помощью последовательности проточных реакторов осуществлено в работе [293]. Количество реакторов определяется типом продукта (гомополимер, диблок-, триблок-, тетраблок-сополимер и т.д.). Время реакции при 100°C в каждом реакторе составляет 40 мин. Другой вариант масштабирования реализован в работе [294], согласно которому конструкция предполагает возможность как циркуляции реакционной смеси по замкнутому контуру системы, так и подачу в нее нового мономера и выделение продуктов. Авторы использовали низкотемпературный инициатор VA-044 и проводили каждую ста-

дию при 70°C в течение 2 ч. Этим способом синтезированы блок-сополимеры ПАМ₂₀-блок-ПДМАА₂₀-блок-ПДЭАА₂₀, ПАМ₁₀-блок-ПДМАА₁₀-блок-ПДЭАА₁₀-блок-ПАМ₁₀-блок-ПДМАА₁₀-блок-ПДЭАА₁₀ и ПАМ₁₀-блок-ПГЭАА₁₀-блок-ПНИПАМ₁₀-блок-ПАМ₁₀-блок-ПГЭАА₁₀-блок-ПНИПАМ₁₀. В обоих случаях необходимо учитывать вязкость реакционной среды, чтобы поток с промежуточными продуктами мог смешиваться с вводимыми мономерами и перемешаться по контуру системы.

Другой интересный вариант синтеза мультиблок-сополимеров [295] основан на идее, предложенной в работе [208], которая заключается в сочетании реакции переэтерификации трифторэтилакрилата с различными спиртами, катализируемой ферментом, и ОПЦ-полимеризации. В данном случае ОПЦ-полимеризация инициировалась переносом электрона под действием УФ-облучения при комнатной температуре, и в реакционную систему последовательно вводили трифторэтилакрилат и необходимые спирты. В результате удалось получить пентаблок- и триблок-сополимеры



Катализируемая ферментами ОПЦ-полимеризация, приводящая к синтезу мультиблок-сополимеров, описана в работе [296]. В результате реакции пиранозооксидазы с D-глюкозой вырабатывается перекись водорода, взаимодействующая с пероксидазой хрена, что приводит к появлению радикалов ацетилацетона, инициирующих последовательную блок-сополимеризацию ДМАА, АМ, ПЭГА и ПЭГМА. Особенностью этого процесса является его толерантность к кислороду

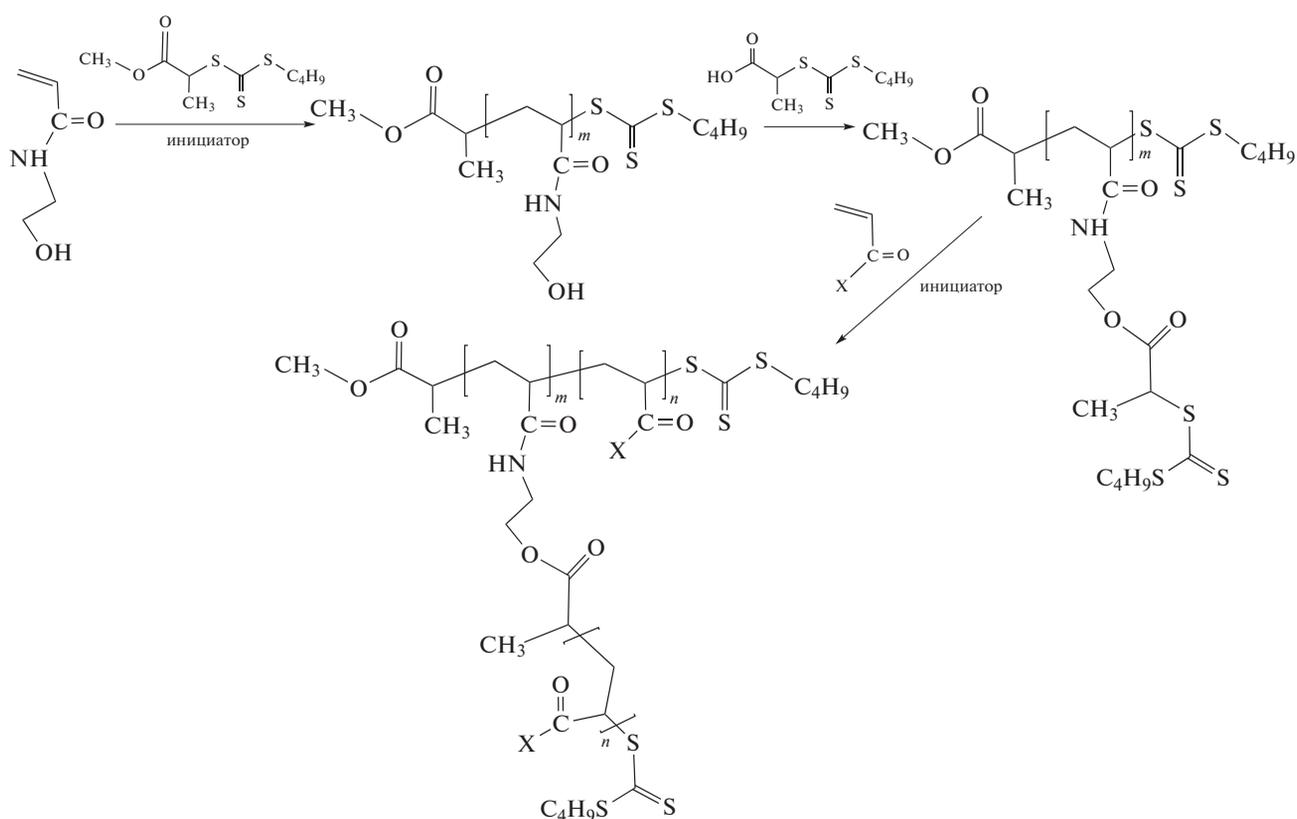
с пероксидазой хрена, что приводит к появлению радикалов ацетилацетона, инициирующих последовательную блок-сополимеризацию ДМАА, АМ, ПЭГА и ПЭГМА. Особенностью этого процесса является его толерантность к кислороду

воздуха, что исключает стадии дегазации или продувания смеси инертным газом.

ОПЦ-полимеризация с переносом электрона под действием УФ-облучения желтым LED светом ($\lambda = 560$ нм), в присутствии 5,10,15,20-тетрафенил-21Н,23Н-порфирина цинка в качестве фотокатализатора, подобно описанной выше [160–164], была использована для синтеза мультиблок-сополимеров [297]. Этот подход применим для широкого круга мономеров (акриламиды, акрилаты, метакрилаты, стирол), и верхняя граница контроля степени полимеризации P_n составляет 1000 ($D < 1.3$). При более высоких значениях P_n молекулярно-массовое распределение полимеров значительно уширяется. Данный метод синтеза использовали для получения мультиблок-сополи-

меров, обладающих антимикробной активностью [298].

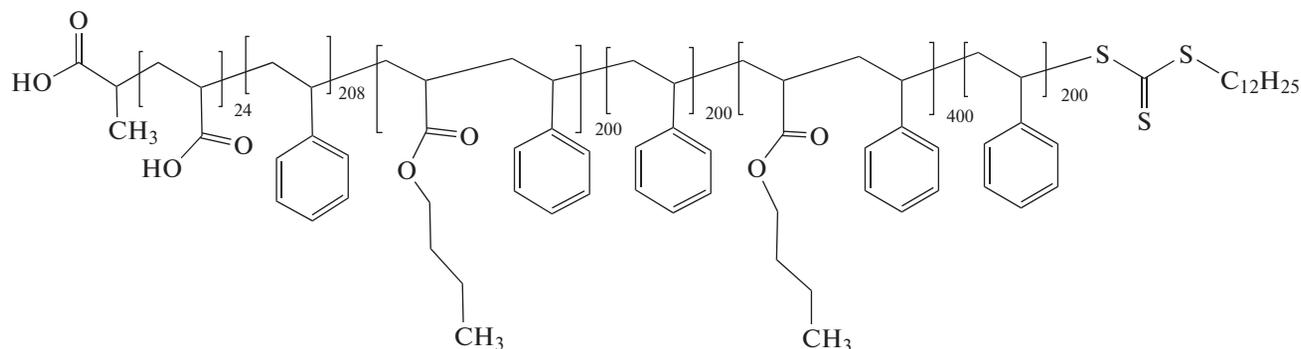
Наряду с линейными мультиблок-сополимерами предложены варианты синтеза мультиблок-сополимеров более сложной архитектуры. Например, в работе [299] описан интересный способ получения привитых сополимеров путем модификации боковых заместителей и синтеза полимерного ОПЦ-агента содержащего группы $ZC(=S)S$ как на конце цепи, так и в боковых заместителях. В результате при добавлении в реакционную среду нового мономера и свежей порции инициатора наращивается блок гомополимера не только в основной, но и боковых цепях:



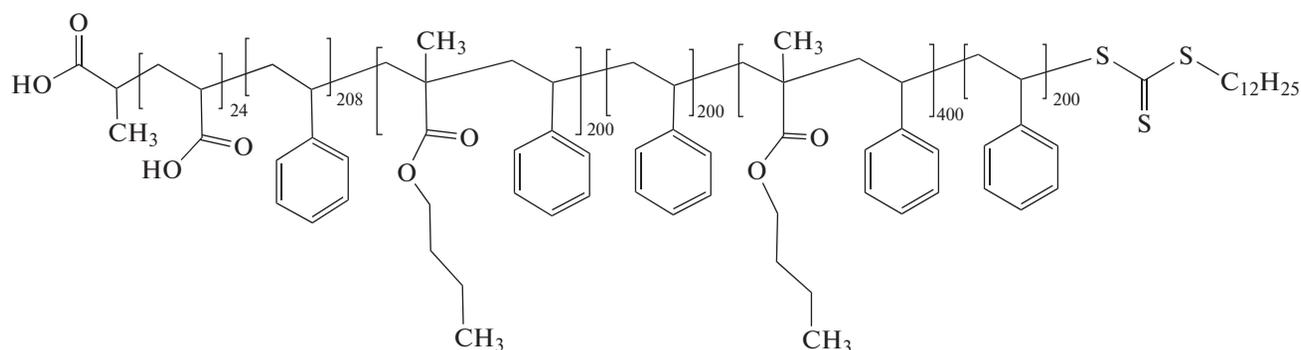
В серии исследований [300–302] разработан вариант эмульсионной ОПЦ-полимеризации, позволяющий осуществлять синтез мультиблок-сополимеров с высокой эффективностью и контролем длины каждого блока. По сути это хорошо известный вариант затравочной полимеризации. На примере трех важнейших классов мономеров – акрилатов, метакрилатов и стирола показана

на возможность синтеза мультиблок-сополимера с M_n до 140×10^3 и продолжительностью каждой стадии не более 3 ч. Благодаря термодинамической несовместимости блоков их сегрегация происходила внутри образующихся полимерных частиц и приводила к образованию структурированных нанообъектов:

ПАК–блок–ПС–блок–П(БА–co–стирол)–блок–ПС–блок–П(БА–co–стирол)–блок–ПС



ПАК–блок–ПС–блок–П(БМА–*co*–стирол)–блок–ПС–блок–П(БМА–*co*–стирол)–блок–ПС



Хорошо известно, что в ОПЦ-полимеризации в массе или в растворе порядок введения мономеров в синтез важен с точки зрения контролируемого синтеза блок-сополимеров. Этот порядок определяется тем, какой из полимерных заместителей является лучшей уходящей группой в структуре радикального интермедиата [2]. Однако данную проблему удастся решить, если к полимеризации “плохого” мономера добавить некоторое количество “хорошего” мономера, который поможет сдвинуть равновесие при распаде интермедиата в нужную сторону. Такой прием известен в сополимеризации с участием нитроксидов и ОПЦ-сополимеризации, однако в эмульсионной полимеризации для синтеза мультблок-сополимеров был применен впервые, что дало возможность произвольным образом конструировать блок-сополимеры на основе стирола и метакрилатов [301].

В заключение этого раздела стоит привести пример бессерной ОПЦ-полимеризации [303, 304]. На самом деле речь идет о каталитической передаче цепи с участием кобалооксимов в эмульсионной полимеризации метакриловых мономеров (метил-, этил-, бутил- и бензилметакрилат). В результате образуется макромолекула с концевой двойной связью, способная участвовать в полимеризации. Обычно такие процессы приводят к образованию олигомеров. Однако выбранные условия позволяют осуществить синтез гекса- и декаблок-сополимеров с длиной блока 10–50 звеньев,

высоким выходом и низкой дисперсностью $D \sim 1.2$.

В отличие от градиентных сополимеров мультблок-сополимеры являются достаточно новыми объектами и их свойства только начинают изучать. Очевидно, что области применения градиентных сополимеров будут зависеть не только от химического состава блоков, но и от их длины. Анализ литературы показывает, что короткие мультблок-сополимеры можно использовать для создания различных биоконъюгатов и носителей, в то время как длинные мультблок-сополимеры, способные к микрофазному разделению, могут представлять интерес для компатибилизации сложных смесей полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре рассмотрены разные подходы к контролируемому синтезу макромолекул сополимеров заданной архитектуры в условиях полимеризации с обратимой деактивации цепи. Наиболее востребованными из них являются полимеризация с переносом электрона в присутствии $\text{Cu}(0)$ и ОПЦ-полимеризация. При этом достаточно перспективными, по-видимому, становятся процессы под действием УФ-облучения, позволяющие мгновенно включать и выключать инициирование полимеризации.

Очевидно, что в руках химиков появился достаточно мощный набор инструментов для созда-

ния сополимеров требуемого строения и функционала. Если градиентные сополимеры уже стали достаточно известным классом сополимеров с понятным комплексом свойств, зависящим от химического состава, степени градиентности и в ряде случаев от ММ, то мультиблок-сополимеры только начинают свое активное продвижение. С точки зрения практического применения оба класса сополимеров являются привлекательными, но пока еще требуют разработки методов простого технического воплощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-33-90096).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Controlled and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications / Ed. by A.H.E. Muller, K. Matyjaszewski. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- RAFT Polymerization: Methods, Synthesis, Applications / Ed. by G. Moad, E. Rizzardo. Weinheim: Wiley-VCH, 2022.
- Higashihara T., Nagura M., Inoue K., Haraguchi N., Hirao A. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 4577.
- Zhao Y., Higashihara T., Sugiyama K., Hirao A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 228.
- Block copolymers / Ed. by N. Hadjichristidis, S. Pispas, G. Floudas. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.
- Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 2. P. 117.
- Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // *Progr. Polym. Sci.* 2020. Art.101311.
- Zaremski M.Yu., Melik-Nubarov N.S. // *Polymer Science C*. 2021. V. 63. № 2. P. 126.
- Meleshko T.K., Razina A.B., Bogorad N.N., Kurlykin M.P., Kashina A.V., Gofman I.V., Ten'kovtsev A.V., Yakimansky A.V. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 5. P. 385.
- Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Abalov I.V., Ivan'kova E.M., Kuntzman I.V., Goikhman M.Ya., Yakimansky A.V., Kozlova T.O., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 6. P. 196.
- Voit B.I., Lederer A. // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 5924.
- Yokozawa T., Ohta Y. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 4. P. 1950.
- Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Quinn J.F., Davis T.P., Whittaker M.R., Hadjleton D.M. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 835.
- Chernikova E.V., Lysenko E.A., Serkhacheva N.S., Prokopov N.I. // *Polymer Science C*. 2018. V. 6. № 2. P. 192.
- d'Agosto F., Rieger J., Lansalot M. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 22. P. 8368.
- Mansfeld U., Pietsch C., Hoogenboom R., Becer C.R., Schubert U.S. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P.1560.
- Chernikova E.V., Kudryavtsev Y.V. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 570.
- Huang J., Xiao Z., Liang H., Lu J. // *Polym. Int.* 2014. V. 63. P. 1122.
- Islam M.R., Bach L.G., Park J.M., Hong S.-S., Lim K.T. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. P. 1569.
- Shi Y., Sun J.Z., Qin A. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2017. V. 55. P. 616.
- Alam M.M., Jack K.S., Hill D.J.T., Whittaker A.K., Peng H. // *Eur. Polym. J.* 2019. V. 116. P. 394.
- Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K., Khasbiullin R.R. // *Polymer Science A*. 2020. V. 62. № 2. P. 85.
- Mineeva K.O., Medentseva E.I., Plutalova A.V., Serkhacheva N.S., Bol'shakova A.V., Lysenko E.A., Chernikova E.V. // *Polymer Science B*. 2021. V. 63. № 6. P. 456.
- Kalugin D.I., Zaremski M.Yu., Golubev V.B., Garina E.S. // *Polymer Science B*. 2011. V. 53. № P. 307.
- Huang Y., Liu X., Zhang F., Dong J., Luo Y., Huang C. // *Polym. J.* 2013. V. 45. P. 125.
- Kelley D.J., Tobolsky A.V. // *J. Am. Chem. Soc.* 1959. V. 81. № 7. P.1597.
- Zaremski M.Y. // *Polymer Science C*. 2015. V. 57. № 1. P. 65.
- Mühlebach A., Gaynor S.G., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 18. P. 6046.
- Ribaut T., Lacroix-Desmazes P., Fournel B., Sarrade S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. P. 5448.
- Otsu T., Ogawa T., Yamamoto T. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 7. P. 2087.
- Paraskeva S., Hadjichristidis N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 931.
- Huang W., Ma H.W., Han L., Liu P.B., Yang L.C., Shen H.Y., Hao X., Li Y. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 3746.
- Hutchings L.R., Brooks P.P., Parker D., Mosely J.A., Sevinc S. // *Macromolecules*. 2015. V. 48. P. 610.
- O'Driscoll K., Patsiga R. // *J. Polym. Sci. Gen. Pap.* 1965. V. 3. P. 1037.
- Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
- Jenkins A.D., Jones R.G., Moad G. // *Pure Applied Chem.* 2010. V. 82. № 2. P. 483.
- Handbook of Radical Polymerization / Ed. by K. Matyjaszewski, T.P. Davis. Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.
- Handbook of RAFT Polymerization / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2008.
- Lamontagne H.R., Lessard B.H. // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. № 12. P. 5327.
- Yamago S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2006. V. 44. № 1. P. 1.
- Magenau A.J., Strandwitz N.S., Gennaro A., Matyjaszewski K. // *Science*. 2011. V. 332. P. 81.
- Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 4365.
- Zaremski M.Yu., Plutalova A.V., Ereemeev I. // *Macromol. Theory Simul.* 2016. V. 25. № 4. P. 413.

44. Charleux B., Nicolas J., Guerret O. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. P. 5485.
45. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. // *Austral. J. Chem.* 2012. V. 65. № 8. P. 985.
46. Chernikova E.V., Terpigova P.S., Trifilov M.Y., Garina E.S., Golubev V.B., Sivtsov E.V. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 6. P. 658.
47. Lee S.B., Russell A.J., Matyjaszewski K. // *Biomacromolecules*. 2003. V. 4. № 5. P. 1386.
48. Couvreur L., Charleux B., Guerret O., Magnet S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 2055.
49. Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O. // *Soft Matter*. 2012. V. 8. P. 3649.
50. Zaremski M.Y., Reznichenko A.L., Grinevich Y.V., Garina E.S., Lachinov M.B., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2005. V. 47. № 6. P. 536.
51. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Garina E.S., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B*. 2012. V. 54. № 7–8. P. 349.
52. Chernikova E.V., Tarasenko A.V., Yulusov V.V., Garina E.S., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 6. P. 667.
53. Zaremski M.Y., 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.
54. Zaremski M.Y., Kozhunova E.Yu., Abramchuk S.S., Glavatskaya M.E., Chertovich A.V. // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. № 2. P. 277.
55. Zaremski M.Yu., Kalugin D.I., Golubev V.B. // *Polymer Science A*. 2009. V. 51. № 1. P. 103.
56. Matyjaszewski K., Ziegler M.J., Arehart S.V., Greszta D., Pakula T. // *J. Phys. Org. Chem.* 2000. V. 13. P. 775.
57. Matyjaszewski K., Xia J. // *Chem. Rev.* 2001. V. 101. P. 2921.
58. Rizzardo E., Chiefari J., Chong B.Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Thang S.H. // *Macromol. Symp.* 1999. V. 143. P. 291.
59. Farcet C., Charleux B., Pirri R. // *Macromol. Symp.* 2002. V. 182. P. 249.
60. Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. P. 5582.
61. *Polymer Handbook* / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: Wiley, 1999.
62. Toms R.V., Balashov M.S., Gervald A.Yu., Prokopov N.I., Plutalova A.V., Berkovich A.K., Chernikova E.V. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 6. P. 660.
63. Toms R.V., Prokopov N.I., Mineeva K.O., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. № 2. P. 238.
64. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. № 15. P. 5586.
65. Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2004. V. 45. № 14. P. 4777.
66. Kim J., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 16. P. 5799.
67. Kim J., Mok M.M., Sandoval R.W., Woo D.J., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 18. P. 6152.
68. Mok M.M., Kim J., Torkelson J.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2008. V. 46. № 1. P. 48.
69. Mok M.M., Pujari S., Burghardt W.R., Dettmer C.M., Nguyen S.T., Ellison C.J., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 15. P. 5818.
70. Mok M.M., Kim J., Wong C.L.H., Marrou S.R., Woo D.J., Dettmer C.M., Nguyen S.T., Ellison C.J., Shull K.R., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 20. P. 7863.
71. Sandoval R.W., Williams D.E., Kim J., Roth C.B., Torkelson J.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2008. V. 46. № 24. P. 2672.
72. Wylie K., Bennett I., Maric M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 15. P. 2836.
73. Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O. // *Soft Matter*. 2012. V. 8. № 29. P. 7649.
74. Wong C.L.H., Kim J., Torkelson J.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2007. V. 45. № 20. P. 2842.
75. Cherifi N., Issoulie A., Khoukh A., Benaboura A., Save M., Derail C., Billon L. // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. № 8. P. 1769.
76. Karaky K., Pere E., Pouchan C., Desbrieres J., Derail C., Billon L. // *Soft Matter*. 2006. V. 2. № 9. P. 770.
77. Mok M.M., Masser K.A., Runt J., Torkelson J.M. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 13. P. 5740.
78. Karaky K., Billon L., Pouchan C., Desbrieres J. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 3. P. 458.
79. Karaky K., Derail C., Reiter G., Billon L. // *Macromol. Symp.* 2008. V. 267. P. 31.
80. Karaky K., Clisson G., Reiter G., Billon L. // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. № 7. P. 715.
81. Chen J., Li J.-J., Luo Z.-H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2013. V. 51. № 5. P. 1107.
82. Fu Y., Cunningham M.F., Hutchinson R.A. // *Macromol. Symp.* 2007. V. 259. P. 151.
83. Jakubowski W., Juhari A., Best A., Koynov K., Pakula T., Matyjaszewski K. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 6. P. 1567.
84. Zhao Y., Luo Y.-W., Ye C., Li B.-G., Zhu S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2009. V. 47. № 1. P. 69.
85. Zhou Y.-N., Luo Z.-H. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. № 1. P. 76.
86. Inoue Y., Watanabe J., Takai M., Yusa S.-I., Ishihara K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 23. P. 6073.
87. Chen Y., Luo W., Wang Y., Sun C., Han M., Zhang C. // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 369. № 1. P. 46.
88. Guo Y., Zhang J., Xie P., Gao X., Luo Y. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 10. P. 3363.
89. Li X., Wang W.-J., Weng F., Li B.-G., Zhu S. // *Industr. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 18. P. 7321.
90. Sun X., Luo Y., Wang R., Li B.-G., Zhu S. // *AIChE J.* 2008. V. 54. № 4. P. 1073.
91. Zheng Z., Gao X., Luo Y., Zhu S. // *Macromolecules*. 2016. V. 49. № 6. P. 2179.
92. Wang H., Zhou H., Chen Y., Zhang C. // *Colloid Polym. Sci.* 2014. V. 292. № 11. P. 2803.
93. Zhang G., Zhang Q., Wang Q., Zhan X., Chen F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. V. 133. № 5. Art.42936.

94. Zhang G., Jiang J., Zhang Q., Gao F., Zhan X., Chen F. // *Langmuir*. 2016. V. 32. № 5. P. 1380.
95. Moskowitz J.D., Wiggins J.S. // *Polymer*. 2016. V. 84. P. 311.
96. Skvortsov I.Y., Chernikova E.V., Kulichikhin V.G., Varfolomeeva L.A., Kuzin M.S., Toms R.V., Prokopov N.I. // *Materials*. 2020. V. 13. № 16. P. 3454.
97. Saubern S., Nguyen X., Nguyen V., Gardiner J., Tsanaktisidis J., Chiefari J. // *Macromol. React. Eng.* 2017. V. 11. № 5. Art.1600065.
98. Seiner J.A., Litt M. // *Macromolecules*. 1971. V. 4. P. 308.
99. Cais R.E., Farmer R.G., Hill D.T.J., O'Donnell J.H. // *Macromolecules*. 1979. V. 12. P. 835.
100. Зубов В.П., Кабанов В.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1971. Т. 13. № 6. С.1305.
101. Rzaev Z.M.O. // *Prog. Polym. Sci.* 2000. V. 25. P. 163.
102. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // *Высокомолек. соед. А*. 1971. Т. 13. № 6. С. 1324.
103. Saini G., Leoni A., Franco S. // *Makromol. Chem.* 1971. V. 144. P. 235.
104. Minsk L.M., Kotlarchik C., Darlak R.S. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973. V. 11. № 2. P. 353.
105. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. // *Высокомолек. соед. Б*. 1972. Т. 14. № 2. С. 138.
106. Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кашаева В.Н. // *Высокомолек. соед. Б*. 1970. Т. 12. № 8. С. 567.
107. Vasilyeva E.V., Kopylova N.A., Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D. // *Polymer Science B*. 2012. V. 54. № 1–2. P. 15.
108. Zaitsev S.D., Semchikov Yu.D., Chernikova E.V. // *Polymer Science B*. 2009. V. 51. № 3–4. P. 84.
109. Vishnevetskii D.V., Plutalova A.V., Yulusov V.V., Zotova O.S., Chernikova E.V., Zaitsev S.D. // *Polymer Science B*. 2015. V. 57. № 3. P. 197.
110. Palmiero U.C., Chovancová A., Cuccato D., Storti G., Lacik I., Moscatelli D. // *Polymer*. 2016. V. 98. P. 156.
111. Wang W., Xie W.-Y., Wang G.-X., Xu W., Liang E. // *Iran. Polym. J.* 2021. V. 30. P. 1.
112. Kozhunova E.Yu., Plutalova A.V., Chernikova E.V. // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 555.
113. Ito T., Otsu T. // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1969. V. 3. P. 197.
114. Chapiro A., Dulieu J. // *Eur. Polym. J.* 1977. V. 13. P. 563.
115. Saini G., Leoni A., Franco S. // *Die Makromol. Chem.* 1971. V. 144. № 1. P. 235.
116. Liang K., Hutchinson R.A. // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 15. P. 6311.
117. Fernández-García M., Fernández-Sanz M., Madruga L., Cuervo-Rodríguez R., Hernández-Gordo V., Fernández-Monreal M.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. № 1. P. 60.
118. Fernández-Monreal M.C., Martínez G., Sánchez-Chaves M., Madruga L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 2043.
119. Idowu L.A., Hutchinson R.A. // *Polymers*. 2019. V. 11. P. 487.
120. Madruga E.L. // *Prog. Polym. Sci.* 2002. V. 27. P. 1879.
121. Plochocka K. // *J. Macromol. Sci. C*. 1981. V. 20. P. 67.
122. Harwood H.J. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1987. V. 10–11. P. 331.
123. Semchikov Y.D., Smirnova L.A., Knyazeva T.Y., Bulgakova S.A., Sherstyanykh V.I. // *Eur. Polym. J.* 1990. V. 26. P. 883.
124. Egorochkin G.A., Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Karyakin N.V., Kut'in A.M. // *Eur. Polym. J.* 1992. V. 28. № 6. P. 681.
125. Semchikov Yu.D., Smirnova L.A., Kopylova N.A., Izvolenskii V.V. // *Eur. Polym. J.* 1996. V. 32. № 10. P. 1213.
126. Semchikov Yu.D. // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1996. V. 111. P. 317.
127. Ludin D.V., Kuznetsova Yu.L., Zamyshlyayeva O.G., Zaitsev S.D. // *Polymer Science B*. 2017. V. 59. № 1. P. 7.
128. Ludin D.V., Zaitsev S.D. // *Rus. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2017. V. 66. № 6. P. 1109.
129. Mella M., La Rocca M.V., Miele Y., Izzo L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2018. V. 56. № 13. P. 1366.
130. Pai T.S.C., Barner-Kowollik C., Davis T.P., Stenzel M.H. // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 4383.
131. Borisova O.V., Zaremski M.Yu., Borisov O.V., Billon L. // *Polymer Science B*. 2013. V. 55. № 11–12. P. 573.
132. Chernikova E.V., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Mineeva K.O., Zotova O.S., Vishnevetsky D.V. // *RSC Adv*. 2018. V. 8. Art. 14300.
133. Mineeva K.O., Osipova N.I., Zaitsev S.D., Plutalova A.V., Medentseva E.I., Serkhacheva N.S., Lysenko E.A., Chernikova E.V. // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 6. P. 630.
134. *Sequence Controlled Polymers* / Ed. by J.-F. Lutz. Weinheim: Wiley VCH, 2017.
135. Neve J.De, Haven J.J., Maes L., Junkers T. // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 4692.
136. Tsuchida E., Tomono T. // *Makromol. Chem.* 1971. V. 141. P. 265.
137. Moore E., Pickelman D. // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1986. V. 25. № 4. P. 603.
138. Matsumoto A., Kubota T., Otsu T. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. P. 4508.
139. Tsuchida E., Tomono T., Sano H. // *Makromol. Chem.* 1972. V. 151. P. 242.
140. Chernikova E., Terpugova P., Bui C., Charleux B. // *Polymer*. 2003. V. 44. № 15. P. 4101.
141. De Brouwer H., Schellekens M.A.J., Klumperman B., Monteiro M.J., German A.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2000. V. 38. P. 3596.
142. Lutz J.-F., Kirci B., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 3136.
143. Benoit D., Hawker C.J., Huang E.E., Lin Z., Russell T.P. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. P. 1505.
144. Feng X.-S., Pan C.-Y. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 4888.
145. Pfeifer S., Lutz J.-F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 9542.

146. Pfeifer S., Lutz J.-F. // Chem. — Eur. J. 2008. V. 14. P. 10949.
147. Moriceau G., Gody G., Hartlieb M., Winn J., Kim H., Mastrangelo A., Smith T., Perrier S. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 4152.
148. Tang D., Jiang X., Liu H., Li C., Zhao Y. // Polym. Chem. 2014. V. 5. P. 4679.
149. Gody G., Zetterlund P., Perrier S., Harrisson S. // Nat. Commun. 2016. V. 7. Art.10514.
150. Henry S.M., Convertine A.J., Benoit D.S.W., Hoffman A.S., Stayton P.S. // Bioconj. Chem. 2009. V. 20. P. 1122.
151. Cunningham R.D., Kopf A.H., Elenbaas B.O.W., Staal B.B.P., Pfkwa R., Killian J.A., Klumperman B. // Bio-macromolecules. 2020. V. 21. P. 3287.
152. Delduc P., Tailhan C., Zard S.Z. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988. P. 308.
153. Quiclet-Sire B., Zard S.Z. // Pure Appl. Chem. 2011. V. 83. P. 519.
154. Quiclet-Sire B., Revol G., Zard S.Z. // Tetrahedron. 2010. V. 66. P. 6656.
155. Chen M., Ghiggino K.P., Mau A.W.H., Rizzardo E., Sasse W.H.F., Thang S.H., Wilson G.J. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 5479.
156. Chen M., Ghiggino K.P., Rizzardo E., Thang S.H., Wilson G.J. // Chem. Commun. 2008. P. 1112.
157. Chen M., Haeussler M., Moad G., Rizzardo E. // Org. Biomol. Chem. 2011. V. 9. P. 6111.
158. Tanaka S., Nishida H., Endo T. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 293.
159. Houshyar S., Keddie D.J., Moad G., Mulder R.J., Saubern S., Tsanaktisidis J. // Polym. Chem. 2012. V. 3. P. 1879.
160. Moad G., Guerrero-Sanchez C., Haven J.J., Keddie D.J., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // ACS Symp. Ser. 2014. V. 1170. P. 133.
161. Xu J., Shanmugam S., Fu C., Aguey-Zinsou K.-F., Boyer C. // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 3094.
162. Xu J.T., Jung K., Atme A., Shanmugam S., Boyer C. // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 5508.
163. Shanmugam S., Xu J., Boyer C. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 9174.
164. Xu J., Fu C., Shanmugam S., Hawker C.J., Moad G., Boyer C. // Angew. Chem., Int. Ed. 2017. V. 56. P. 8376.
165. Moad G. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 177.
166. Xia L., Zhang Z., You Y.-Z. // Polym. J. 2020. V. 52. P. 33.
167. Nagai A., Koike N., Kudo H., Nishikubo T. // Macromolecules. 2007. V. 40. P. 8129.
168. Zhang Z., Xia L., Zeng T.-Y., Wu D.-C., Zhang W.-J., Hong C.-Y., You Y.-Z. // Polym. Chem. 2019. V. 10. P. 2117.
169. Zhang Z., Zeng T.Y., Xia L., Hong C.Y., Wu D.C., You Y.Z. // Nat. Commun. 2018. V. 9. 2577.
170. Aoshima H., Uchiyama M., Satoh K., Kamigaito M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 41. P. 10932.
171. Satoh K., Hashimoto H., Kumagai S., Aoshima H., Uchiyama M., Ishibashi R., Fujiki Y., Kamigaito M. // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 34. P. 5002.
172. Kottisch V., Michaudel Q., Fors B.P. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. № 31. P. 10665.
173. Peterson B.M., Kottisch V., Supej M.J., Fors B.P. // ACS Cent. Sci. 2018. V. 4. № 9. P. 1228.
174. Dong H., Zhu Y.J., Li Z.J., Xu J.X., Liu J.J., Xu S.Q., Wang H.X., Gao Y., Guo K. // Macromolecules. 2017. V. 50. P. 9295.
175. Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689.
176. Davis K.A., Matyjaszewski K. // Adv. Polym. Sci. 2002. V. 159. P. 1.
177. Matyjaszewski K., Xia J. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921.
178. Zhang J., Farias-Mancilla B., Destarac M., Schubert U.S., Keddie D.J., Guerrero-Sanchez C., Harrisson S. // Macromol. Rapid Commun. 2018. Art.1800357.
179. Cho A.S., Broadbelt L.J. // Molec. Simul. 2010. V. 36. № 15. P. 1219.
180. Chen Y., Chen H., Feng M., Dong Y. // Eur. Polym. J. 2016. V. 85. P. 489.
181. Lefay C., Save M., Charleux B., Magnet S. // Aust. J. Chem. 2006. V. 59. № 8. P. 544.
182. Lefay C., Charleux B., Save M., Chassenieux C., Guerret O., Magnet S. // Polymer. 2006. V. 47. № 6. P. 1935.
183. Borisova O.V., Billon L., Cernochova Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O.V. // Macromol. Symp. 2015. V. 348. № 1. P. 25.
184. Yuan W., Mok M.M., Kim J.-K., Wong C.L.H., Dettmer C.M., Nguyen S.-B.T., Torkelson J.M., Shull K.R. // Langmuir. 2010. V. 26. № 5. P. 3261.
185. Mok M.M., Torkelson J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2012. V. 50. № 3. P. 189.
186. Farcet C., Charleux B. // Macromol. Symp. 2002. V. 182. P. 249.
187. Mignard E., Leblanc T., Bertin D., Guerret O., Reed W.F. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 966.
188. Ziegler M.J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 3. P. 415.
189. D'hooge R.D., Van Steenberge H.P., Reyniers M.-F., Marin B.G. // Polymers. 2014. V. 6. № 4. P. 1074.
190. Li J.-J., Luo Z.-H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 5. P. 1900.
191. Kim B.-S., Lee H.-K., Jeong S., Lee J.-O., Paik H.-J. // Macromol. Res. 2011. V. 19. № 12. P. 1257.
192. Zhou Y.-N., Li J.-J., Luo Z.-H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2012. V. 50. № 15. P. 3052.
193. Farias-Mancilla B., Zhang J., Kulai I., Destarac M., Schubert U.S., Guerrero-Sanchez C., Harrisson S., Colombani O. // Polym. Chem. 2020. V. 11. P. 7562.
194. Gu B., Sen A. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 8913.
195. Borner H.G., Duran D., Matyjaszewski K., da Silva M., Sheiko S.S. // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 3387.
196. Lutz J.F., Pakula T., Matyjaszewski K. // ACS Symp. Ser. 2003. V. 854. P. 268.

197. *Qin S.H., Saget J., Pyun J.R., Jia S.J., Kowalewski T., Matyjaszewski K.* // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8969.
198. *Chen Y., Zhang Y., Wang Y., Sun C., Zhang C.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 127. № 3. P. 1485.
199. *Alam M.M., Peng H., Jack K.S., Hill D.J.T., Whittaker A.K.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2017. V. 55. № 5. P. 919.
200. *Guo Y., Gao X., Luo Y.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2015. V. 53. № 12. P. 860.
201. *Harrisson S., Ercole F., Muir B.W.* // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 326.
202. *Zhang J., Farias-Mancilla B., Kulai I., Hoepfener S., Lonetti B., Prévost S., Ulbrich J., Destarac M., Colombani O., Schubert U.S., Guerrero-Sanchez C., Harrisson S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 4925.
203. *Chernikova E.V., Yulusov V.V., Mineeva K.O., Garina E.S., Sivtsov E.V.* // *Polymer Science B.* 2012. V. 54. № 7–8. P. 349.
204. *Wong C.L.H., Kim J., Roth C.B., Torkelson J.M.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 16. P. 5631.
205. *Kim J., Torkelson J.M.* // *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 2007. V. 48. № 1. P. 221.
206. *Tao Y., Kim J., Torkelson J.M.* // *Polymer*. 2006. V. 47. № 19. P. 6773.
207. *Mok M.M., Ellison C.J., Torkelson J.M.* // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 15. P. 6220.
208. *Fu C., Yang B., Zhu C., Wang S., Zhang Y., Wei Y., Tao L.* // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. № 24. P. 5720.
209. *Zhang M., Ray W.H.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 7. P. 1630.
210. *Al-Harhi M., Soares J.B.P., Simon L.C.* // *Macromol. React. Eng.* 2007. V. 1. № 4. P. 468.
211. *Al-Harhi M.A., Masihullah J.K., Abbasi S.H., Soares J.B.P.* // *Macromol. Theory Simul.* 2009. V. 18. № 6. P. 307.
212. *Wang W., Zhou Y.-N., Luo Z.-H.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. № 30. P. 11873.
213. *Zapata-Gonzalez I., Hutchinson R.A., Matyjaszewski K., Saldivar-Guerra E., Ortiz-Cisneros J.* // *Macromol. Theory Simul.* 2014. V. 23. № 4. P. 245.
214. *Fortunatti C., Sarmoria C., Brandolin A., Asteasuain M.* // *Macromol. React. Eng.* 2014. V. 8. № 4. P. 260.
215. *Zhao Y., Luo Y.-W., Li B.-G., Zhu S.* // *Langmuir*. 2011. V. 27. № 18. P. 11306.
216. *Sun X., Luo Y., Wang R., Li B.-G., Liu B., Zhu S.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 4. P. 849.
217. *Wang R., Luo Y., Li B., Sun X., Zhu S.* // *Macromol. Theory Simul.*, 2006. V. 15. № 4. P. 356.
218. *Wang R., Luo Y., Li B.-G., Zhu S.* // *AICHE J.* 2007. V. 53. № 1. P. 174.
219. *Dworak A., Utrata-Wesolek A., Oleszko N., Walach W., Trzebiecka B., Aniol J., Sieron A.L., Klama-Baryla A., Kawecki M.* // *J. Mater. Sci., Mater. Med.* 2014. V. 25. № 4. P. 1149.
220. *Wang L., Broadbelt L.J.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 21. P. 8118.
221. *Wang L., Broadbelt L.J.* // *Macromol. Theory Simul.* 2011. V. 20. № 3. P. 191.
222. *Wang L., Broadbelt L.J.* // *Macromolecules*. 2009. V. 42. № 20. P. 7961.
223. *Wang L., Broadbelt L.J.* // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 5. P. 2228.
224. *Zargar A., Schork F.J.* // *Macromol. React. Eng.* 2009. V. 3. № 2–3. P. 118.
225. *Zargar A., Schork F.J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 9. P. 4245.
226. *Ye Y., Schork F.J.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. № 24. P. 10827.
227. *Borisova O., Billon L., Zaremski M., Grassl B., Bakaeva Z., Lapp A., Stepanek P., Borisov O.* // *Soft Matter*. 2011. V. 7. Art. 10824.
228. *Cernochova Z., Bogomolova A., Borisova O.V., Filipov S.K., Cernoch P., Billon L., Borisov O.V., Stepanek P.* // *Soft Matter*. 2016. V. 12. P. 6788.
229. *Pham Q.T., Russel W.B., Thibeault J.C., Lau W.* // *Macromolecules*. 1999. V. 32. P. 5139.
230. *Charbonneau C., Chassenieux C., Colombani O., Nicolai T.* // *Macromolecules*. 2012. V. 45. P. 1025.
231. *Charbonneau C., Chassenieux C., Colombani O., Nicolai T.* // *Phys. Rev. E*. 2013. V. 87. Art. 062302.
232. *Shedge A., Colombani O., Nicolai T., Chassenieux C.* // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 2439.
233. *Charbonneau C., De Souza Lima M.M., Chassenieux C., Colombani O., Nicolai T.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. V. 15. P. 3955.
234. *Colombani O., Lejeune E., Charbonneau C., Chassenieux C., Nicolai T.* // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116. P. 7560.
235. *Colombani O., Ruppel M., Burkhardt M., Drechsler M., Schumacher M., Gradzielski M., Schweins R., Muller A.H.E.* // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 4351.
236. *Levina Yu.V., Plutalova A.V., Zaitsev S.D., Toms R.V., Serkhacheva N.S., Lysenko E.A., Chernikova E.V.* // *Polymer Science B*. 2020. V. 62. № 3. P. 225.
237. *Zheng C., Huang H., He T.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2014. V. 35. P. 309.
238. *Gil E.S., Hudson S.M.* // *Prog. Polym. Sci.* 2004. V. 29. P. 1173.
239. *D'Agosto F., Rieger J., Lansalot M.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. P. 8368.
240. *Yañez-Macias R., Kulai I., Ulbrich J., Yildirim T., Sungur P., Hoepfener S., Guerrero-Santos R., Schubert U.S., Destarac M., Guerrero-Sanchez C.* // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 5023.
241. *Xu S., Zhang T., Kuchel R.P., Yeow J., Boyer C.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2019. V. 41. Art. 1900493.
242. *Xu S., Corrigan N., Boyer C.* // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 57.
243. *Zhang J., Farias-Mancilla B., Destarac M., Schubert U.S., Keddie D.J., Guerrero-Sanchez C., Harrisson S.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2018. V. 39. Art. 1800357.
244. *Kozhunova E.Y., Gavrilov A.A., Zaremski M.Y., Chertovich A.V.* // *Langmuir*. 2017. V. 33. P. 3548.
245. *Grigoreva A., Polozov E., Zaitsev S.* // *Colloid Polym. Sci.* 2019. V. 297. P. 1423.
246. *París R., De la Fuente J.L.* // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 2007. V. 45. P. 1845.

247. Kalugin D., Borisova O., Zaremski M., Garina E., Kolesov D., Bulgakov BAvdeev V. // *Eur. Polym. J.* 2014. V. 60. P. 213.
248. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A. // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 4. P. 368.
249. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K., Khasbiullin R.R. // *Polymer Science A.* 2020. V. 62. № 2. P. 85.
250. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A., Chernikova E.V. // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 2. P. 175.
251. Pakula T., Matyjaszewski K. // *Macromol. Theory Simul.* 1996. V. 5. P. 987.
252. Mok M.M., Torkelson J.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2012. V. 50. P. 189.
253. Kim J., Sandoval R.W., Dettmer C.M., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Polymer.* 2008. V. 49. № 11. P. 2686.
254. Kim J., Gray M.K., Zhou H., Nguyen S.T., Torkelson J.M. // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1037.
255. Palermo E.F., van der Laan H.L., McNeil A.J. // *Polym. Chem.* 2013. V. 4. P. 4606.
256. Palermo E.F., Darling S.B., McNeil A.J. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 3401.
257. Penfold H.V., Holder S.J., Mckenzie B.E. // *Polymer.* 2010. V. 51. P. 1904.
258. Luo Y., Guo Y., Gao X., Li B.-G., Xie T. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 743.
259. Milonaki Y., Kaditi E., Pispas S., Demetzos C. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2012. V. 50. P. 1226.
260. Vlasi E., Pispas S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 873.
261. Park J.-S., Kataoka K. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 6622.
262. Shull K.R. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 8631.
263. Yuan W., Laprade E.J., Henderson K.J., Shull K.R. // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 1142.
264. Amonoo J.A., Li A., Purdum G.E., Sykes M.E., Huang B., Palermo E.F., McNeil A.J., Shtein M., Loo Y.-L., Green P.F. // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 20174.
265. Williams B.M., Barone V., Pate B.D., Peralta J.E. // *Comput. Mater. Sci.* 2015. V. 96. P. 69.
266. Lee E., Kim D., Yoon J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 26359.
267. Matyjaszewski K., Acar M.H., Beers K.L., Coca S., Davis K.A., Gaynor S.G., Miller P.J., Paik H., Shipp D.A., Teodorescu M., Xia J., Zhang X. // *Polym. Prepr.* 1999. V. 40. P. 966.
268. Eastwood E.A., Dadmun M.D. // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 740.
269. Hadjiantoniou N.A., Krasia-Christoforou T., Loizou E., Porcar L., Patrickios C.S. // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 2713.
270. Vandenberg J., Junkers T. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 5051.
271. Chernikova E.V., Vishnevetskii D.V., Garina E.S., Plutalova A.V., Litmanovich E.A., Korolev B.A., Shlyakhtin A.V., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N. // *Polymer Science B.* 2012. V. 54. № 3–4. P. 127.
272. Ebeling B., Vana P. // *Polymers.* 2011. V. 3. P. 719.
273. Soeriyadi A.H., Boyer C., Nyström F., Zetterlund P.B., Whittaker M.R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 11128.
274. Boyer C., Derveaux A., Zetterlund P.B., Whittaker M.R. // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 117.
275. Zhang Q., Anastasaki A., Li G.Z., Haddleton A.J., Wilson P., Haddleton D.M. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 3876.
276. Anastasaki A., Waldron C., Wilson P., Boyer C., Zetterlund P.B., Whittaker M.R., Haddleton D. // *ACS Macro Lett.* 2013. V. 2. P. 896.
277. Zhang Q., Wilson P., Li Z., McHale R., Godfrey J., Anastasaki A., Waldron C., Haddleton D.M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 7355.
278. Simula A., Nikolaou V., Anastasaki A., Alsubaie F., Nurumbetov G., Wilson P., Kempe K., Haddleton D.M. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 2226.
279. Alsubaie F., Anastasaki A., Wilson P., Haddleton D.M. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 406.
280. Aksakal R., Resmini M., Becer C.R. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 171.
281. Anastasaki A., Nikolaou V., Pappas G.S., Zhang Q., Wan C., Wilson P., Davis T.P., Whittaker M.R., Haddleton D.M. // *Chem. Sci.* 2014. V. 5. № 9. P. 3536.
282. Chuang Y.M., Ethirajan A., Junkers T. // *ACS Macro Lett.* 2014. V. 3. P. 732.
283. Anastasaki A., Nikolaou V., McCaul N.W., Simula A., Godfrey J., Waldron C., Wilson P., Kempe K., Haddleton D.M. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 1404.
284. Wenn B., Martens A.C., Chuang Y.M., Gruber J., Junkers T. // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 2720.
285. Anastasaki A., Oschmann B., Willenbacher J., Melker A., Van Son M.H.C., Truong N.P., Schulze M.W., Discekici E.H., McGrath A.J., Davis T.P., Bates C.M., Hawker C.J. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 14483.
286. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S. // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2505.
287. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 639.
288. Gody G., Maschmeyer T., Zetterlund P.B., Perrier S. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 3451.
289. Zetterlund P.B., Gody G., Perrier S. // *Macromol. Theory Simul.* 2014. V. 23. P. 331.
290. Radzevicius P., Steponaviciute M., Krivorotova T., Makuska R. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 7217.
291. Gody G., Barbey R., Danial M., Perrier S. // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. P. 1502.
292. Tanaka J., Gurnani P., Cook A.B., Häkkinen S., Zhang J., Yang J., Kerr A., M. Haddleton D., Perrier S., Wilson P. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. P. 1186.
293. Baeten E., Haven J.J., Junkers T. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 3815.
294. Kuroki A., Martinez-Botella I., Hornung C.H., Martin L., Williams E.G.L., Locock K.E.S., Hartlieb M., Perrier S. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 3249.
295. Fu C., Xu J., Tao L., Boyer C. // *ACS Macro Lett.* 2014. V. 3. P. 633.
296. Liu Z., Lv Y., An Z. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 13852.

297. Ng G., Yeow J., Chapman R., Isahak N., Wolvetang E., Cooper-White J.J., Boyer C. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 7600.
298. Judzewitsch P.R., Nguyen T.K., Shanmugam S., Wong E.H.H., Boyer C. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2018. V. 57. P. 4559.
299. Kerr A., Hartlieb M., Sanchis J., Smith T., Perrier S. // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 11901.
300. Guimarães T.R., Khan M., Kuchel R.P., Morrow I.C., Minami H., Moad G., Perrier S., Zetterlund P.B. // *Macromolecules*. 2019. V. 52. P. 2965.
301. Khan M., Guimarães T.R., Choong K., Moad G., Perrier S., Zetterlund P.B. // *Macromolecules*, 2021. V. 54. № 2. P. 736.
302. Clothier G.K.K., Guimarães T.R., Khan M., Moad G., Perrier S., Zetterlund P. B. // *ACS Macro Lett.* 2019. V. 8. P. 989.
303. Engeli N.G., Anastasaki A., Nurumbetov G., Truong N.P., Nikolaou V., Shegiwal A., Whittaker M.R., Davis T.P., Haddleton D.M. // *Nat. Chem.* 2017. V. 9. P. 171.
304. Engeli N.G., Anastasaki A., Whitfield R., Jones G.R., Liarou E., Nikolaou V., Nurumbetov G., Haddleton D.M. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 336.

УДК 541.64:539.2

КОНСТРУИРОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК: ОБЗОР НОВЫХ ПОДХОДОВ

© 2022 г. А. В. Шibaев^{а,*}, О. Е. Филиппова^а^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Физический факультет
119991 Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2, Россия

*e-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принята к публикации 25.02.2022 г.

В обзоре описаны современные подходы к получению полимерных гидрогелей с высокой механической прочностью, основанные на концепции двойных сеток. Рассмотрены различные типы двойных сеток: ковалентно сшитые сетки; “гибридные” сетки, в которых одна сетка сшита ковалентными связями, а другая – лабильными динамическими связями; а также сетки, для конструирования которых используются лабильные связи в каждой из сеток. Описаны двойные сетки, состоящие из одной полимерной и одной супрамолекулярной сетки, нанокompозитные двойные сетки, многокомпонентные (тройные, четырехкомпонентные и т.д.) сетки. Рассмотрены преимущества и недостатки новых подходов к конструированию механически прочных двойных сеток.

DOI: 10.31857/S2308114722200018

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из наиболее перспективных полимерных материалов являются гидрогели, построенные на основе двойных полимерных сеток [1–6]. Такие гидрогели обладают выдающимися механическими характеристиками, на несколько порядков превосходящими свойства “традиционных” полимерных гелей, содержащих одну сшитую полимерную сетку. Известно, что гидрогели на основе одной сетки во многих случаях обладают ограниченными механическими свойствами. Их предел прочности на разрыв составляет порядка 10–100 кПа, а энергия разрыва порядка 10–100 Дж/м² [7]. Кроме того, как правило, при увеличении модуля упругости гидрогелей возрастает их хрупкость.

В 2003 году J.P. Gong и Y. Osada с соавторами [8, 9] предложили способ, позволяющий кардинально улучшить механические свойства гидрогелей. Он заключается в создании так называемых двойных сеток, представляющих собой две взаимопроникающие полимерные сетки с сильно отличающимися свойствами: первая сетка обычно образована сильно сшитым и жестким полиэлектролитом, а вторая – слабо сшитым и гибким незаряженным полимером. При механической деформации происходит разрыв связей (называемых “жертвенными”) в первой сетке и ее разрушение, сопровождающиеся значительной диссипацией энергии в достаточно большом объеме,

что препятствует распространению разрыва и разрушению всего геля [10]. Таким образом, разрыв связей в первой сетке позволяет сохранить целостность второй сетки и всего материала в целом. При этом вторая слабо сшитая сетка упруго деформируется и поддерживает эластичность геля [10]. Первая “жертвенная” сетка, как правило, существенно более густо сшита, что и обуславливает ее разрушение при нагрузке в первую очередь.

Применение указанного способа создания двойных сеток позволило добиться значительно-го увеличения предела прочности на разрыв и энергии разрыва до значений порядка 1–10 МПа и 100–1000 Дж/м² для гидрогелей, содержащих более 85–90% воды. Также показано, что двойные полимерные сетки обладают способностью к большим обратимым деформациям до 200–400%. В некоторых случаях их свойства превосходят даже свойства эластомеров, для которых предел прочности на разрыв составляет более 1 МПа, а энергия разрыва – более 1000 Дж/м².

Двойные сетки являются особым типом взаимопроникающих полимерных сеток, так как они обладают “встроенным” механизмом диссипации энергии, обуславливающим огромные значения механической прочности на разрыв [11]. В то время как в “традиционных” взаимопроникающих сетках обе сетки могут иметь схожую структуру и не отличаться с точки зрения реакции на

механическую деформацию [12], в двойных сетках первая сетка является хрупкой и призвана разрушаться и перераспределять механическое напряжение внутри материала, а вторая сетка — эластичной и сильно растяжимой, т.е. должна легко и обратимо деформироваться без разрушения. Часто этого добиваются, используя значительно бóльшие концентрации полимера во второй сетке, чем в первой. Вместе с тем методы получения взаимопроникающих и двойных сеток во многом аналогичны. Так, они могут быть получены двустадийным последовательным синтезом первой и второй сеток. Однако в случае двойных сеток важным условием является набухание синтезированной первой сетки в растворе мономера второй сетки, что приводит к растяжению субцепей в первой сетке и делает ее жесткой и хрупкой. Кроме того, как взаимопроникающие, так и двойные сетки могут быть получены “одностадийным” способом, когда все компоненты для синтеза обоих сеток смешиваются одновременно. Этот способ часто применяется в случае, когда по крайней мере одна из сеток образуется за счет обратимых нековалентных взаимодействий.

Обладая уникальными механическими свойствами, двойные сетки имеют широчайшую перспективу применения в различных областях. Биосовместимые гидрогели на основе двойных сеток рассматриваются в качестве замены поврежденных тканей в организме [2, 13, 14], испытывающих большие и многократные механические нагрузки, в том числе хрящевой ткани суставов [15, 16], а также для регенерации костной ткани [17]. Восприимчивые гели на основе двойных сеток могут быть основой “мягких” манипуляторов для устройств робототехники [18], а двойные сетки с макроскопической анизотропией механических свойств могут быть использованы для создания искусственных мышц [19]. Так как двойные сетки способны к большим обратимым деформациям, они могут выступать в качестве основы носимой электроники [20] и носимых сенсоров [21, 22], прикрепляемых на кожу и способных считывать движения и реакции организма. Описано применение двойных сеток с внедренными квантовыми точками в качестве материалов для создания голографических дисплеев [23]. Двойные сетки все чаще применяются в качестве материалов для 3D-печати [24–26], позволяющих добиться большей прочности напечатанных объектов [27], чем при использовании гидрогелевых чернил, содержащих лишь один полимер. 3D-печать биосовместимых двойных сеток в настоящее время рассматривается как инновационный способ персонализированной регенерации поврежденных тканей в организме [28].

Поскольку двойные сетки широко применяются в различных областях, в последние годы неизменно растет интерес к конструированию и ис-

следованию новых типов двойных сетчатых структур. К настоящему моменту описаны двойные полимерные сетки различной химической структуры, в частности, сетки с разной природой связей между полимерными молекулами. Каждая из сеток в составе двойной сетки может быть сшита прочными ковалентными связями, в таком случае двойные сетки можно назвать “химическими”. Если одна из сеток (обычно — первая) сшита “лабильными” динамическими сшивками, способными обратимо разрываться, а вторая сетка сшита прочными ковалентными связями, то двойные сетки называют “гибридными”. Наконец, обе сетки могут быть сшиты лабильными (нековалентными или динамическими ковалентными) сшивками. Кроме того, в последние годы появляются новые типы материалов, в основе конструирования которых лежит принцип двойных сеток, например, двойные сетки, состоящие из одной полимерной и одной супрамолекулярной сетки, нанокомпозитные двойные сетки, многокомпонентные (тройные, четырехкомпонентные и т.д.) сетки.

КОВАЛЕНТНО СШИТЫЕ СЕТКИ

Первым описанным в литературе примером двойных сеток являются гидрогели поли(2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты) (ПАМПС) и полиакриламида (ПАА), полученные J.P. Gong и Y. Osada с соавторами [8]. Каждая из указанных сеток была сшита ковалентно при помощи N,N'-метиленабисакриламида. Двойную сетку получали в две стадии (схема 1): сначала методом радикальной полимеризации синтезировали первую ковалентно сшитую сетку ПАМПС, ее помещали в раствор второго мономера (акриламида), сшивателя N,N'-метиленабисакриламида и инициатора, в котором сетка набухла, поглощая указанные реагенты, а затем в объеме первой сетки проводили радикальную полимеризацию, в результате чего образовывалась сшитая сетка ПАА, взаимопроникающая с сеткой ПАМПС. Таким способом удалось добиться значительного увеличения механического напряжения, которое гель выдерживал до разрушения при сжатии: для двойных сеток его значение достигало 17.2 МПа, а для аналогичных одиночных сеток ПАМПС и ПАА — 0.4 и 0.8 МПа соответственно. В той же работе [8] описаны и двойные сетки других полимеров, показывающие аналогичное сильное упрочнение по сравнению с отдельными компонентами: например, гели полиакриловой кислоты и ПАА; гели сополимера 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты и 2,2,2-трифторэтилакрилата и ПАА:

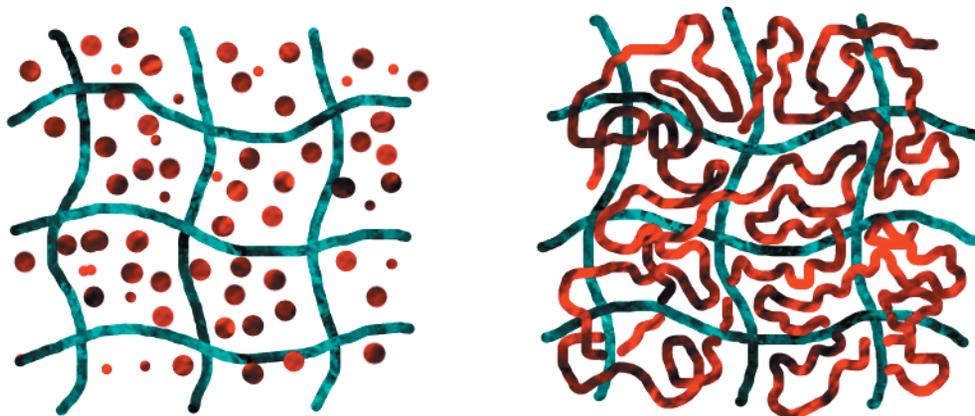


Схема 1. Схема двухстадийного синтеза двойной полимерной сетки.

В работе [8] отмечено, что, несмотря на схожесть процедуры синтеза, двойные сетки принципиально отличаются от широко известных взаимопроникающих сеток [29], которые не обнаруживают столь значительного увеличения механической прочности по сравнению с одиночными сетками. Это происходит вследствие того, что механические свойства двойных сеток не являются простой линейной комбинацией свойств компонентов: первая сетка – жесткая и хрупкая, а вторая – мягкая и растяжимая, в то время как двойная сетка получается жесткой и растяжимой, но не мягкой и не хрупкой, таким образом объединяя в себе именно положительные свойства обеих составляющих.

Позже были получены различные примеры ковалентно сшитых двойных сеток, показывающие аналогичное синергетическое увеличение механических свойств по сравнению с отдельными компонентами [5, 30, 31]. Для многих из них общей чертой является то, что первая сетка обычно образована жестким и сильно сшитым полиэлектролитом. Наличие полиэлектролита необходимо для обеспечения совместности в системе, поскольку в данном случае сегрегативное фазовое разделение обоих полимерных компонентов приведет к концентрированию противоионов в одной из фаз, что невыгодно с точки зрения их трансляционной энтропии. В первых работах именно полиэлектролит играл роль жертвенного полимера, поскольку он более жесткоцепной и хрупкий. Позднее были получены системы, в которых жертвенным является незаряженный полимер [32]. Такие сетки иногда называют “обратными” двойными сетками.

Гели ПАМПС и ПАА, полученные в работе [8], до настоящего времени остаются одним из примеров двойных сеток с наибольшей механической прочностью. Однако вскоре после их создания стал очевиден существенный недостаток ковалентно сшитых двойных сеток: уже после первой деформации они теряют свои механические свойства из-за необратимого разрыва “жерт-

венных” связей и разрушения первой сетки. В результате при второй и последующих деформациях механическая прочность материала оказывается на несколько порядков меньше, чем у исходного геля [33]. В связи с этим следующим этапом стало создание “гибридных” двойных сеток, в которых связи в первой сетке способны обратимо разрываться и рекомбинировать.

“ГИБРИДНЫЕ” СЕТКИ

В большинстве “гибридных” двойных сеток первая сетка образована за счет лабильных динамических связей, способных к обратимому разрыву и восстановлению, а вторая сшита прочными ковалентными связями. При этом первая сетка может представлять собой как полимерную сетку с лабильными сшивками, так и супрамолекулярную сетку, построенную за счет обратимой агрегации малых молекул.

“Гибридные” сетки двух полимеров

Одним из первых примеров “гибридных” двойных сеток, описанных в литературе, являются анизотропные сетки поли(додецилглицерил итаконата) и ПАА [34]. В результате самоорганизации молекулы поли(додецилглицерил итаконата) образуют бислои, укладываемые параллельно друг другу и образующие макроскопическую ламелярную структуру. Каждый бислой формируется за счет нековалентных взаимодействий – гидрофобного притяжения боковых додецильных заместителей поли(додецилглицерил итаконата). При деформации образца параллельно плоскости бислоев, сопровождающейся их растяжением, происходит разрыв бислоев, однако после снятия нагрузки структура полностью восстанавливается. Таким образом, связи между молекулами додецилглицерил итаконата являются обратимыми “жертвенными” связями, служащими для диссипации энергии. При разрыве бислоев вторая сетка ПАА упруго деформируется и

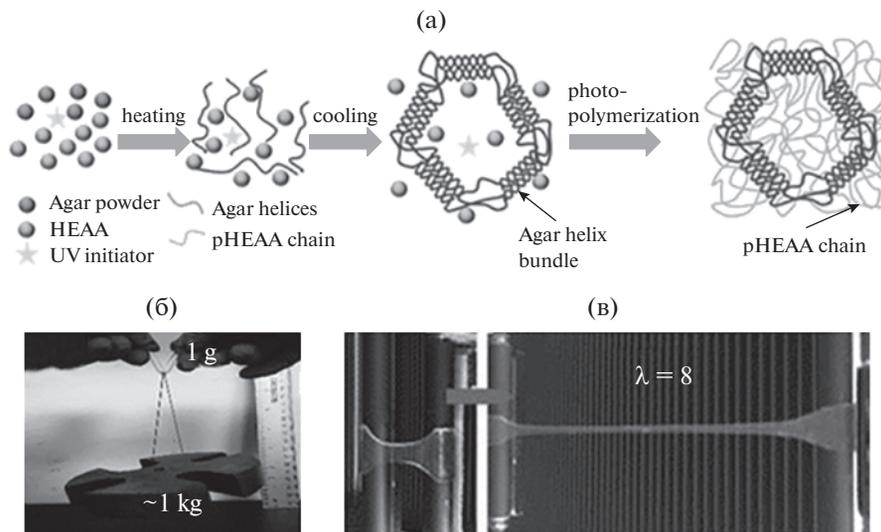


Рис. 1. а – Схематическое изображение методики синтеза гидрогеля на основе двойной сетки агар/поли(N-гидроксиэтил акриламид); б – гель агар/поли(Н-гидроксиэтил акриламид) способен выдержать нагрузку, в 1000 раз превышающую его собственный вес; в – гель агар/поли(Н-гидроксиэтил акриламид) может растягиваться в ~ 8 раз относительно своей исходной длины. Публикуется с согласия Н. Chen, Y. Liu, B. Ren, Y. Zhang, J. Ma, L. Xu, Q. Chen, J. Zheng // Adv. Funct. Mat. V. 27. P. 1703086. © 2017 John Wiley and Sons.

поддерживает целостность геля. Если же образец деформируется перпендикулярно бислоям, то происходит лишь увеличение расстояния между ними, но не разрыв, и вклад в упругость геля вносит лишь сетка ПАА. Вследствие этого двойные сетки поли(додецилглицерил итаконат)/ПАА характеризуются сильной макроскопической анизотропией свойств: при растяжении в одном направлении их модуль упругости, напряжение и деформация при разрыве значительно превышают показатели для одиночной сетки ПАА, а при деформации в перпендикулярном направлении увеличения не наблюдается.

Предложены и исследованы “гибридные” двойные сетки, в которых первая полимерная сетка сшита ионными связями [35–37]. Например, в работе [35] получены гели полисахарида альгината натрия, сшитого ионами кальция, (первая “жертвенная” сетка) и ковалентно сшитого ПАА (вторая сетка). Показано, что они обладают высокой энергией разрыва (до 9 кДж/м²), сравнимой с энергией разрыва натурального каучука, и способностью к значительным обратимым деформациям порядка 2000%, значительно превышающим соответствующие значения для однокомпонентных сеток. Кроме того, они могут частично самовосстанавливаться после сильных механических воздействий за счет рекомбинации ионных сшивок, разрушенных при деформации. Однако восстановление происходит достаточно медленно (за 1 день) и при повышенной температуре (80°C), что обусловлено сложностью рекомбинации ионных сшивок между молекулами альгината, которые являются кооперативными (они

образованы одновременно десятками ионов [38]), внутри геля ПАА. В работе [35] механические свойства гидрогелей альгинат/ПАА удалось улучшить: были одновременно достигнуты высокие значения энергии разрыва и модуля упругости за счет использования смеси более длинных и более коротких макромолекул альгината, что позволило уменьшить вязкость раствора альгината до образования геля и добиться более плотной ионной сшивки. Показано, что гели альгинат/ПАА, содержащие высокие концентрации (10–30%) растворенного хлорида кальция, не замерзают при охлаждении вплоть до –57°C, и сохраняют способность к растяжению в 4 раза и высокую прочность на разрыв (5 кДж/м²), что делает их перспективными для использования в качестве эластичных материалов при чрезвычайно низких температурах [39]. Позднее получены другие аналогичные двойные сетки, например сетки к-карагинана с ионными сшивками и ПАА [40].

В работах [41, 42] получены гели, в которых первая сетка состоит из полисахарида агарозы, спирали которой агрегируют между собой за счет водородных связей, образуя сшивки; а вторая сетка представляет собой ковалентно сшитый полимер (ПАА или поли(Н-гидроксиэтил акриламид)). Преимуществом предложенного метода является его простота, заключающаяся в одновременном смешении всех компонентов (агарозы, акриламида, сшивателя – N,N'-метиленабисакриламида, а также фотоинициатора), необходимых для создания двойной сетки. Смесь нагревают и охлаждают, в результате чего образуется сетка агара, а затем проводят фотополимеризацию с образова-

нием сетки ПАА (рис. 1). Это отличает предложенный способ синтеза от большинства двуступенчатых методов, в которых сначала получают первую сетку, а затем ее подвергают набуханию в растворе мономера, формирующего вторую сетку. Такие гели обладают способностью к восстановлению механических свойств, которая, однако, является значительной лишь при высокой температуре (порядка 100°C), превышающей температуру плавления спиралей агара. Позже была продемонстрирована возможность применения сеток агар/NaCl/ПАА в качестве сенсоров деформации, изменяющих электрическое сопротивление при растяжении [43].

В ряде работ предложены двойные сетки, в которых в качестве лабильных сшивок в первой сетке выступают динамические ковалентные связи между борат-ионами и полиолами. Такие связи могут чрезвычайно быстро (за десятки секунд) и полностью восстанавливаться при комнатной температуре [44], что делает их перспективными для получения самовосстанавливающихся двойных сеток. Так, в работе [45] синтезированы гели гидроксипропилгуара, сшитого борат-ионами, (первая сетка) и ковалентно сшитого ПАА (вторая сетка), и показано, что они способны к достаточно быстрому самовосстановлению (за 8 мин при комнатной температуре) и обладают восприимчивостью к pH. Описаны гели поливинилового спирта, сшитого борат-ионами, (первая сетка) и ковалентно сшитого сополимера акриламида с 2-гидроксиэтилметакрилатом [46] или с акриловой кислотой [47] (вторая сетка).

Были предложены гели, в которых в качестве лабильных сшивок в первой сетке короткоцепочечного хитозана [48] или ПВС [49] выступают микрокристаллиты, а второй сеткой является ковалентно сшитый ПАА. Гели хитозан/ПАА характеризуются 90%-ным восстановлением механических свойств при выдерживании в течение 4 ч при комнатной температуре.

Таким образом, замена в первой сетке необратимых ковалентных сшивок на лабильные сшивки позволяет придать двойным сеткам способность к восстановлению механических свойств после первой деформации. В качестве лабильных сшивок могут быть использованы гидрофобные агрегаты, ионные связи, агрегаты спиралей, динамические ковалентные связи, микрокристаллиты и т.д.

“Гибридные” сетки двух полимеров с дважды сшитой первой сеткой

Лабильные динамические связи обычно менее прочные, чем ковалентные, поэтому был предложен способ упрочнения “гибридных” двойных сеток, заключающийся в одновременном исполь-

зовании двух типов лабильных сшивок в первой сетке.

Сшивателями для первой сетки могут служить, например, два типа ионов. В работе [50] показано, что можно добиться увеличения механической прочности сеток альгинат/ПАА, если в качестве сшивателей для альгината использовать одновременно двухвалентные (Ba^{2+}) и трехвалентные (Fe^{3+}) катионы. В данном случае достигается большая плотность сшивки альгинатной сетки за счет того, что ионы Ba^{2+} сшивают расположенные подряд G-звенья, а ионы Fe^{3+} дополнительно образуют ионные сшивки между удаленными друг от друга G-звеньями и M-звеньями.

Перспективно также использование сшивок различной природы в первой сетке. Огромных значений энергии разрыва (до 18.5 кДж/м²) удалось добиться для сеток κ-карагинан/ПАА с помощью двойного сшивания макромолекул полисахарида за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп с ионами Zr^{4+} и агрегации двойных спиралей [51]. Авторы отмечают, что при использовании других мультивалентных ионов (Al^{3+} , Fe^{3+} , и Sm^{3+}) столь эффективного сшивания не наблюдается, что обусловлено сильной координирующей способностью образующегося в растворе иона $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ в отношении сульфогрупп и высокой стабильностью получающегося комплекса.

Таким образом, одновременное сшивание первой сетки двумя типами сшивателей – перспективный подход к упрочнению материалов на основе двойных сеток.

Связанные друг с другом двойные полимерные сетки

Еще одним методом улучшения механических свойств двойных сеток является получение так называемых “связанных” сеток. В работе [52] получены двойные сетки альгината, сшитого ионами Fe^{3+} , (первая сетка) и ковалентно сшитого сополимера ПАА–полиакриловая кислота (вторая сетка), при этом обе сетки сшиваются друг с другом ионами железа. Обнаружено, что такие сетки характеризуются высокими значениями деформации и напряжения при разрыве (653% и 1.25 МПа соответственно). Стоит отметить, что первые ковалентно сшитые сетки ПАМПС/ПАА, полученные в работе [8], также являются связанными, как показано в работе [53]. Это происходит из-за того, что после синтеза первой сетки ПАМПС остается некоторое количество молекул сшивателя N,N'-метиленабисакриламида, встроенного в сетку лишь одним концом, и затем в процессе синтеза второй сетки непрореагировавшие двойные связи могут встраиваться в растущие цепи ПАА, формируя таким образом сшивки между первой и второй сетками. По всей видимости,

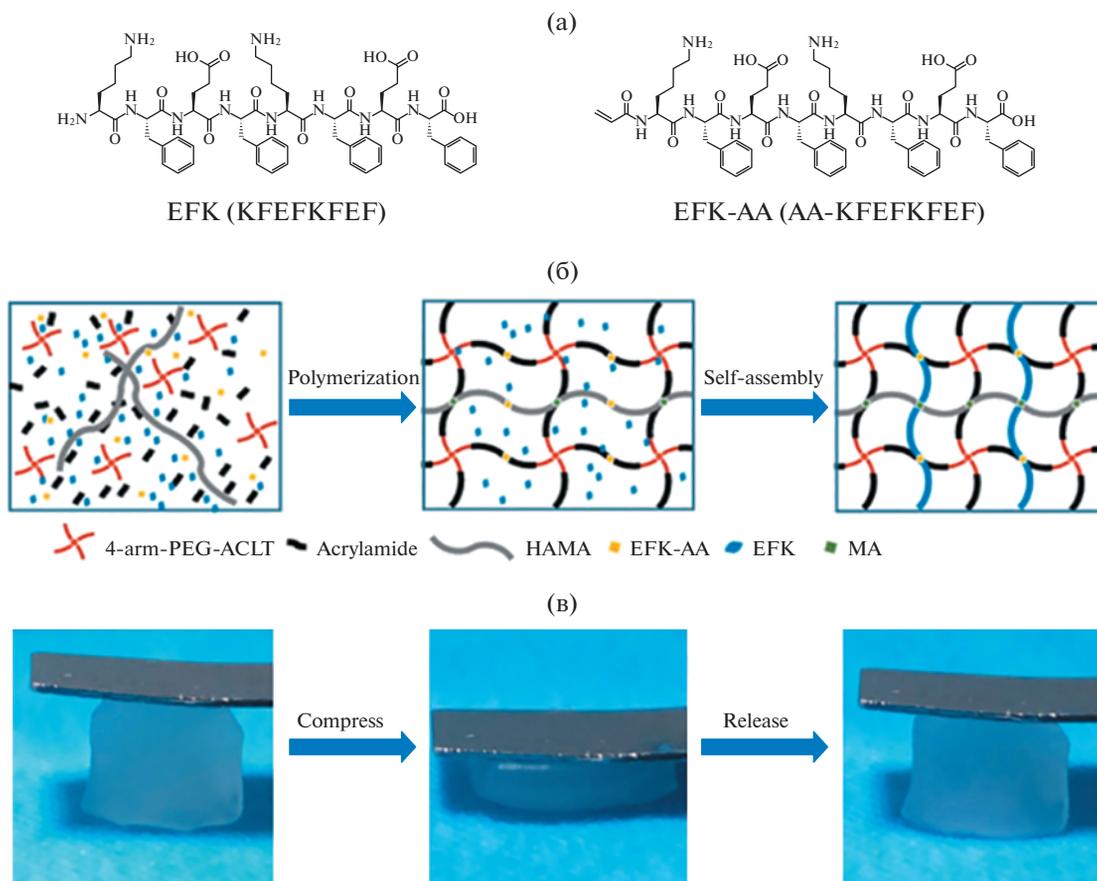


Рис. 2. а – Химическая структура пептида EFK и его акрилового производного EFK-AA; б – процедура синтеза биомиметического гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей супрамолекулярную пептидную сетку и ковалентно сшитую сетку ПАА, звездообразного полиэтиленгликоля с акрилатными группами на концах (4-arm-PEG-ACLT) и метакрилодерживающей гиалуроновой кислоты (HAMA); в – сжатие и последующее снятие нагрузки с гидрогеля. Публикуется с согласия L. Li, K. Zhang, T. Wang, P. Wang, B. Xue, Y. Cao, L. Zhu, Q. Jiang // Materials & Design V. 189. P. 108492. © 2020 Elsevier.

этот факт обуславливает столь высокую механическую прочность ковалентно сшитых сеток ПАМПС/ПАА.

Сетки, образованные супрамолекулярной и полимерной сетками

Важной задачей является не только усиление механической прочности двойных сеток, но и увеличение скорости восстановления их свойств после деформации. Скорость напрямую связана с быстротой восстановления разорванных “жестких” связей в первой сетке. Многие широко используемые типы связей (например, кооперативные ионные сшивки [35], агрегаты спиральной [41], микрокристаллиты [49]) восстанавливаются достаточно медленно и часто при повышенной температуре. В связи с этим альтернативный подход к созданию двойных сеток заключается в использовании не полимерной, а быстро восстанавливаемой супрамолекулярной первой сетки.

Предложены “гибридные” двойные сетки на основе супрамолекулярной первой сетки из фибрилл,

образованных агрегацией пептида EFK, и второй сетки ковалентно сшитого ПАА [54]. Для них наблюдается чрезвычайно быстрое (за секунды) и полное восстановление механических свойств за счет обратимого разрушения и восстановления фибрилл. Однако полученные сетки обладают достаточно низким пределом прочности (порядка 600 кПа) по сравнению с другими “гибридными” и ковалентно сшитыми сетками. Отмечается, что сборка фибрилл за счет агрегации пептидов воспроизводит принцип построения естественной хрящевой ткани, в связи с чем сетки пептид/ПАА перспективны для замены поврежденных хрящей в организме. В работе [55] получена аналогичная сетка с более сложной структурой. В ней вторая сетка образована шиванием друг с другом молекул ПАА, метакрилодерживающей гиалуроновой кислоты и звездообразного полиэтиленгликоля с акрилатными группами на концах; а первая сетка построена из пептида EFK и его акрилового производного, которое сшивает две сетки друг с другом (рис. 2).

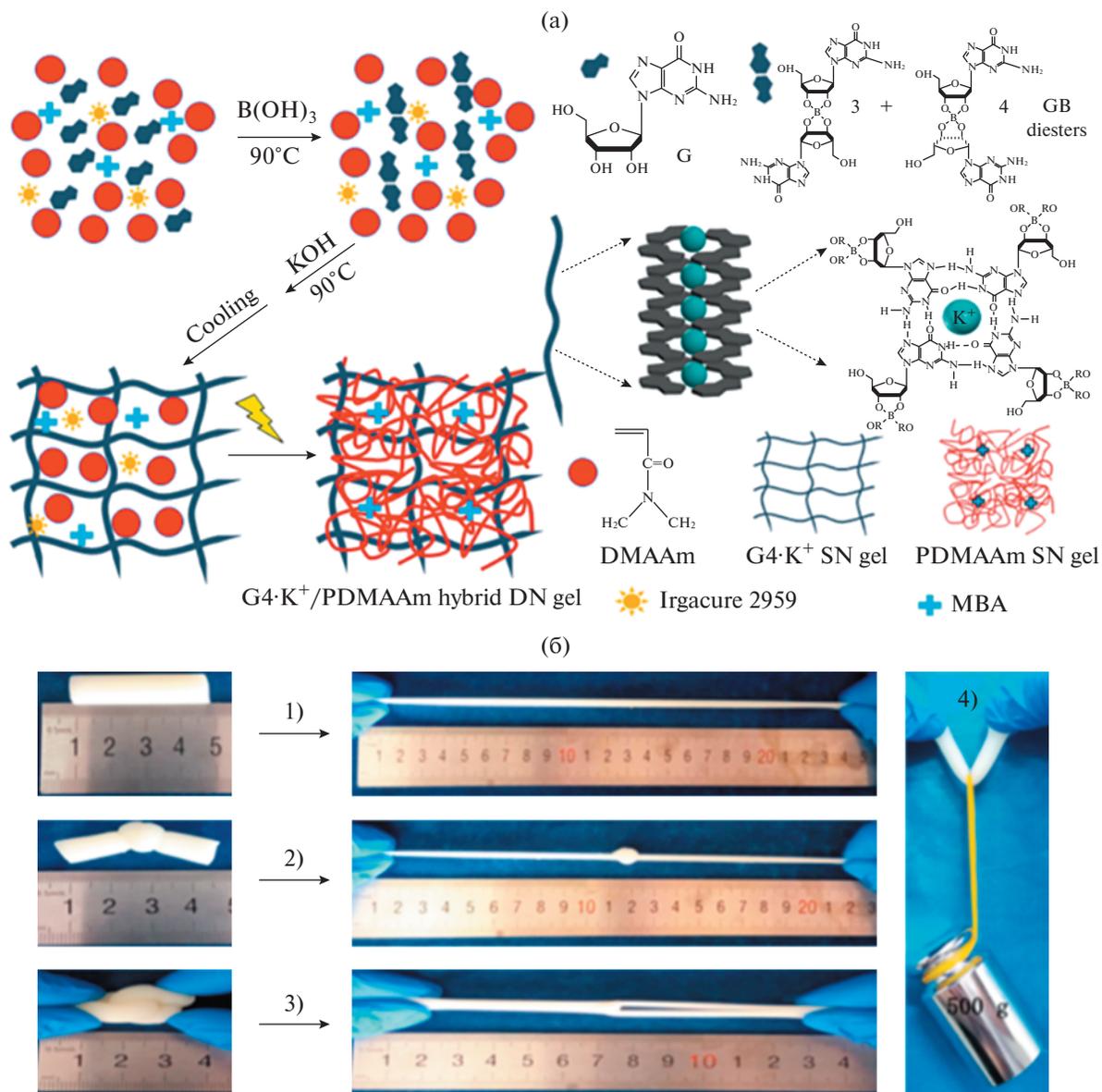


Рис. 3. а – Схема синтеза гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей первую супрамолекулярную сетку гуанозина и борат-ионов ($G4 \cdot K^+$) и вторую сетку поли(N,N' -диметилакриламида); б – механическая прочность двойных сеток $G4 \cdot K^+$ /поли(N,N' -диметилакриламид) демонстрируется растяжением на $\sim 500\%$ без разрыва (1), растяжением при наличии узла (2), растяжением двух зацепленных друг за друга образцов (3) и возможностью удерживать груз массой 500 г. (4). Публикуется с согласия F. Chen, Q. Chen, L. Zhu, Z. Tang, Q. Li, G. Qin, J. Yang, Y. Zhang, B. Ren, J. Zheng // Chem. Mater. V. 30. № 5. P. 1743–1754. © 2018 American Chemical Society.

Показано, что полученная сетка обладает механическими свойствами, схожими с хрящевой тканью, и обеспечивает более высокую выживаемость и лучшую дифференциацию клеток, чем одиночная вторая сетка и одиночная сетка ПАА.

Описаны механически прочные двойные сетки, в которых первая супрамолекулярная сетка образована самосборкой гуанозина и борат-ионов, а вторая сетка представляет собой ковалентно сшитый поли(N,N' -диметилакриламид) (рис. 3) [56]. За счет обратимого характера связей

в супрамолекулярном компоненте двойная сетка восстанавливает механические свойства за минуты. Созданы двойные сетки низкомолекулярного гелеобразователя холата натрия, формирующего первую супрамолекулярную сетку за счет координационного взаимодействия с ионами La^{3+} , и ковалентно сшитого ПАА, образующего вторую сетку [57], которые обладают механическими характеристиками, сравнимыми с механическими характеристиками двойных полимерных сеток. При этом они способны к достаточно быстрому

(за несколько минут) восстановлению механических свойств и имеют ионную проводимость, благодаря чему могут быть использованы как сенсоры деформации при регистрации движений частей человеческого тела, например при дыхании или разговоре [57].

Таким образом, “гибридные” сетки, состоящие из полимерной и супрамолекулярной сеток, являются перспективными для создания материалов, быстро восстанавливающих механические свойства после деформации. Однако они остаются гораздо менее исследованными, чем сетки двух полимеров, вследствие сложности подбора супрамолекулярной сетки, обеспечивающей достаточную механическую прочность.

В литературе представлено большое количество примеров “гибридных” двойных сеток, сочетающих высокую механическую прочность, значительно превышающую механическую прочность компонентов, и способность к частичному или полному восстановлению свойств после деформации вследствие восстановления “жестких” связей в первой сетке. В абсолютном большинстве “гибридных” сеток в качестве второй сетки используют ковалентно сшитый ПАА. Это обусловлено тем, что редко сшитые сетки ПАА могут обладать способностью к чрезвычайно большому упругим деформациям вследствие довольно большой длины субцепей, что в сочетании с достаточно хорошими механическими свойствами обеспечивает высокую эластичность двойных сеток. Однако ни для одной из “гибридных” двойных сеток невозможно полное восстановление механических свойств при разрушении ковалентно сшитой второй сетки и полное самооживление после разрезания. В связи с этим в последние годы начали создавать двойные сетки, построенные полностью на основе лабильных связей.

ДВОЙНЫЕ СЕТКИ С ДВУМЯ ЛАБИЛЬНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

“Физические” сетки двух полимеров

Первые двойные сетки с нековалентными “лабильными” сшивками в обеих сетках созданы лишь в последние несколько лет [58–60]. Так, в работе [58] получены двойные сетки с нековалентными сшивками на основе полисахарида агара, спирали которого агрегируют между собой за счет водородных связей, сшивая таким образом макромолекулы друг с другом, и гидрофобно модифицированного ПАА, сшитого гидрофобными доменами. Последние образуются за счет агрегации боковых гидрофобных групп, принадлежащих разным макромолекулам гидрофобно модифицированного ПАА. Однако для таких двойных сеток наблюдается лишь частичное восстановле-

ние механических свойств после деформации (на 40%). Это обусловлено тем, что при комнатной температуре восстанавливается лишь вторая сетка гидрофобно модифицированного ПАА, а для восстановления разрушенных связей в первой полисахаридной сетке требуется нагревание до высокой температуры (порядка 100°C), превышающей температуру плавления спиралей агара [41].

Супрамолекулярная и полимерная сетки

Недавно в качестве супрамолекулярной сетки в составе “физических” двойных сеток предложено использовать сетку из переплетенных червеобразных мицелл поверхностно-активных веществ [61]. Червеобразные мицеллы образованы за счет самоорганизации молекул ПАВ вследствие нековалентных гидрофобных взаимодействий [62]. Благодаря этому они являются динамическими структурами, способными быстро и обратимо разрываться и рекомбинировать. Времена обратимого разрыва и восстановления мицелл обычно составляют порядка 0.1–10 с [63], вследствие чего они могут быть использованы для создания двойных сеток с быстрым восстановлением.

В работе [61] получены двойные сетки, образованные смешанными цилиндрическими мицеллами анионного ПАВ олеата калия и катионного ПАВ *n*-октилтриметиламмоний бромида, а также молекулами ПВС, сшитыми динамическими ковалентными сшивками при помощи борат-ионов (рис. 4а). Показано, что они обладают значительно улучшенными механическими свойствами по сравнению с исходными компонентами. Так, наблюдается синергетическое возрастание модуля упругости в 27 раз и вязкости в 3400 раз. Данный эффект объясняется микрофазным разделением с образованием доменов, в которых происходит локальное концентрирование ПВС или мицелл ПАВ. Это способствует появлению большего количества контактов между полимерными цепями и динамическому перераспределению борат-ионов, более плотно сшивающих молекулы ПВС, а также увеличению длины мицелл ПАВ и, как следствие, количества зацеплений между ними.

Вследствие того, что связи в каждой из двух сеток (мицеллярной сетке и сетке ПВС, сшитой борат-ионами) являются динамическими и обратимыми, двойные сетки ПВС/ПАВ обладают способностью к восстановлению механических свойств после сильных сдвиговых деформаций [61], а также к самооживлению после разрезания пополам (рис. 4б).

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СЕТКИ

Кроме концепции двойных сеток, еще одним подходом к повышению прочности полимерных гелей является введение в них наночастиц и полу-

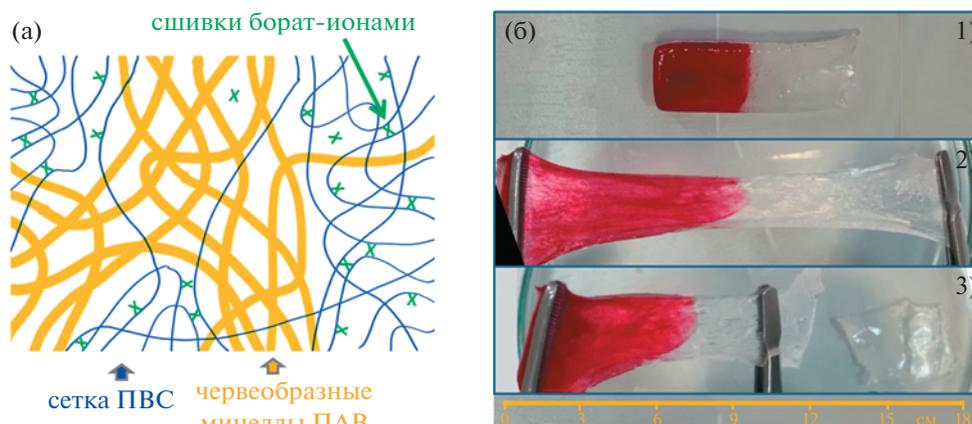


Рис. 4. а – Схематическое изображение сетки, образованной молекулами ПВС, сшитыми динамическими ковалентными сшивками при помощи борат-ионов, и цилиндрическими мицеллами ПАВ; б – самозаживление двойной сетки ПВС, сшитой борат-ионами, и смешанных цилиндрических мицелл анионного ПАВ олеата калия и катионного ПАВ *n*-октилтриметиламмоний бромид: две части разрезанного пополам геля приведены в контакт друг с другом (одна часть подкрашена 0.05 мас. % красителя Конго красного) (1), растяжение геля через 12 ч (2), после самозаживления гель разрывается вне места разреза (3). Концентрации компонентов: 2.5 мас. % олеата калия, 0.8 мас. % *n*-октилтриметиламмоний бромид, 4 мас. % ПВС, 0.045 М бората калия.

чение так называемых нанокompозитных гелей [64, 65]. В последние несколько лет подходы, связанные с созданием двойных сеток и нанокompозитных гелей, начали комбинировать [66–80]. Исследования проводили по двум основным направлениям: диспергирование наночастиц в двойной сетке [69–77] или введение сетчатой структуры, образованной наночастицами, либо вместо одной из полимерных сеток [78, 79] либо в дополнение к двойной полимерной сетке [80].

Большинство работ было проведено в рамках первого направления. В этом случае наночастицы, как правило, выступали в роли мультифункционального сшивателя первой полимерной сетки [74]. Нековалентные взаимодействия наночастиц с полимером позволяли восстановить структуру сетки после снятия напряжения. В то же время в работе [70] для повышения прочности наночастицы диоксида кремния ковалентно связывали с полимерными цепями. Для этого поверхность наночастиц модифицировали введением виниловых групп [70], которые вступали в реакцию сополимеризации с мономером 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты. Вторая сетка (ПАА) также была ковалентно сшита, что позволило увеличить предел прочности на сжатие до 73 МПа при относительной деформации 0.98. Максимальный эффект наблюдали при введении всего 1 мас. % наночастиц размером 300 нм. Этот эффект был вдвое выше, чем от частиц размером 300 нм, ковалентно не связанных с полимером [70].

В работе [77] исследовали двойные сетки, соединенные друг с другом динамическими ковалентными связями [81], для создания которых к поверхности наночастиц оксида графена присо-

единяли фенилбороновые группы. Они взаимодействовали с диольными группами обеих полимерных сеток (хитозана, модифицированного триэтиленгликолем, и альдегида декстрана) с образованием динамических ковалентных связей, при этом сшивки возникали как внутри каждой из сеток, так и между различными сетками. Дополнительные динамические ковалентные связи появлялись в результате взаимодействия альдегидных групп альдегида декстрана и аминогрупп хитозана. Модуль Юнга таких гелей с несколькими типами лабильных сшивок достигал 88.9 кПа, а предел прочности на сжатие – 48 кПа, что существенно ниже, чем для ковалентных нанокompозитных двойных сеток. Однако динамические сшивки придали двойной сетчатой структуре способность к самозаживлению и псевдопластичность, что дало возможность использовать их, в частности, для инъектирования.

В исследованиях нанокompозитных двойных сеток брали различные наполнители, включая диоксид кремния [70, 73, 75], графен [80], оксид графена [72, 74, 77, 78], магнетит [82–84], глину лапонит [68, 69] и галлузит [79], полисилоксановые наночастицы [71] и т.д. Наполнители имели различную форму: сферическую [70, 73], пластинчатую [68, 69, 72, 77, 78, 80] или стержнеобразную [75, 79]. Заметим, что наиболее сильное влияние на механические свойства гидрогелей следует ожидать от наполнителей в виде длинных волокон [85].

В рамках второго направления исследования нанокompозитных двойных сеток первой (“жертвенной”) сеткой служила сетчатая структура, созданная самими наночастицами. Так, в работе [79]

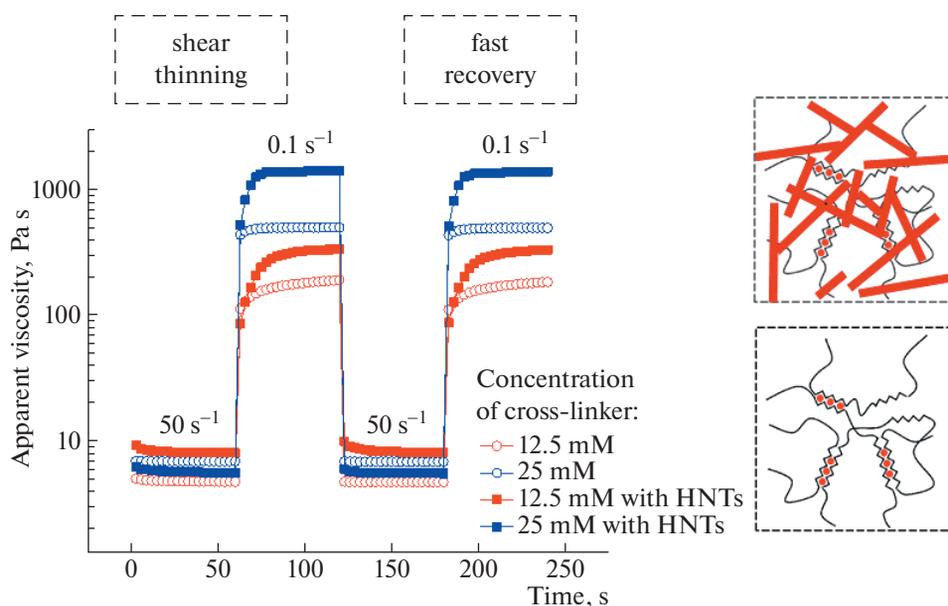


Рис. 5. Восстановление вязкости при периодическом изменении скорости сдвига (50 с⁻¹ в течение 60 с, 0.1 с⁻¹ в течение 60 с и т.д.) для гидрогелей на основе двойных сеток (заполненные точки), содержащих “мягкую” сетку альгината натрия (2.7 мас. %), сшитого 12.5 мМ (красные точки) или 25 мМ (синие точки) хлорида кальция, и “жесткую” сетку перколированных нанотрубок галлуазита (5.4 об. %), в сравнении с одиночной “мягкой” сеткой (незаполненные символы). Публикуется с согласия Glukhova S.A., Molchanov V.S., Lokshin B.V., Rogachev A.V., Tsarenko A.A., Patsaev T.D., Kamyshinsky R.A., Philippova O.E. // *Polymers*. 2021. V. 13. P. 4130 © 2021 MDPI AG.

первая сетка была образована перколированными нанотрубками глины галлуазит, а вторая сетка — альгинатом натрия, сшитым ионами кальция. Следует отметить, что нанотрубки также были покрыты цепями адсорбированного альгината. В результате ионы кальция сшивали как свободные цепи альгината, так и цепи, адсорбированные на поверхности нанотрубок. В последнем случае сшивание приводило к упрочнению сетки перколированных нанотрубок. Показано, что введение жесткой сетки из наполнителя в мягкую полимерную сетку вызывает значительное увеличение модуля упругости и предела текучести. В то же время наличие только лабильных сшивков в обеих сетках сделало систему исключительно лабильной. Она текла при воздействии сдвигового напряжения и быстро и полностью восстанавливала свои исходные реологические свойства в покое (рис. 5). Например, полное восстановление вязкости происходило за 18 с. Эти свойства делают предложенную систему перспективной для использования в 3D-печати.

Оригинальный наполнитель был предложен в работе [78]. Он представляет собой сетку, построенную из пластин оксида графена, сшитых друг с другом нитевидными нанокристаллами ксонотлита Ca₆(Si₆O₁₇)(OH)₂ за счет образования водородных связей. Данная структура выполняла функцию первой “жертвенной” сетки, в качестве второй сетки выступал ковалентно сшитый ПАА.

Полученная двойная сетчатая структура имела достаточно высокие механические характеристики: предел прочности при растяжении 2.15 МПа и удлинение при разрыве 2750%.

Введение наночастиц в полимерные гели позволяет не только усилить их механические свойства, но и придать им новую функциональность, например восприимчивость к магнитному полю [86, 87]. Существуют лишь несколько работ [82–84], в которых получены магнитные двойные полимерные сетки. В работе [82] их приготавливали из альгината, сшитого ионами Fe³⁺, и ковалентно сшитого ПАА с внедренными в полимерную сетку наночастицами магнетита Fe₃O₄, покрытыми альгинатом. Показано, что такие гели обладают высокой механической прочностью, а также способны изгибаться, менять форму в магнитном поле и двигаться как единое целое под действием магнитного поля. Однако они не обладают способностью к восстановлению механических свойств и не могут самозалечиваться после разрезания из-за наличия ковалентных связей во второй сетке ПАА. В статье [83] получены самозаживляющиеся двойные сетки на основе хитозана и сополимера акриловой кислоты, акриламида и дофамин-функционализированного акриламида (терполимера ААД), в которых хитозан образует сетку зацеплений, в то время как терполимер ААД сшивают наночастицами Fe₃O₄, образующими динамические связи с дофаминовыми

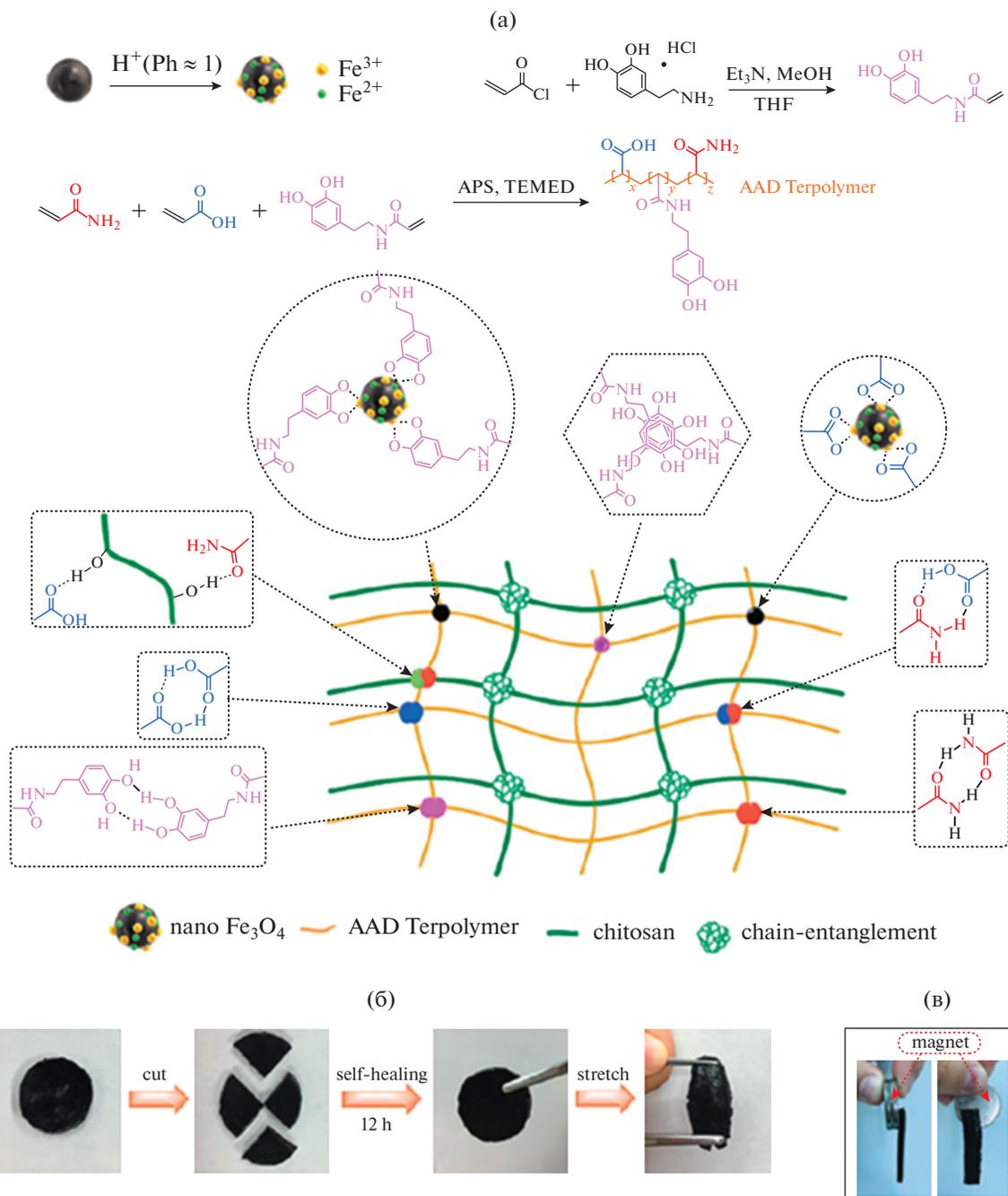


Рис. 6. а – Схема синтеза гидрогеля на основе двойной сетки, содержащей сетку зацеплений на основе хитозана и сетку сополимера акриловой кислоты, акриламида и дофамин-функционализированного акриламида (терполимера AAD), шитого наночастицами Fe_3O_4 ; б – самозаживление двойной сетки после разрезания; в – притяжение двойной сетки к магниту. Публикуется с согласия F. Gang, H. Yan, C. Ma, L. Jiang, Y. Gu, Z. Liu, L. Zhao, X. Wang, J. Zhang, X. Sun // Chem. Commun. V. 55. P. 9801. © 2019 Royal Society of Chemistry.

группами (рис. 6). Поскольку все шивки в системе являются обратимыми, гели обнаруживают способность к самозаживлению, а также имеют сильный отклик на внешнее магнитное поле. Кроме того, полученные двойные сетки показывают хорошую совместимость с клетками, и могут быть использованы для 3D-печати, благодаря чему могут быть применены в биомедицинских

приложениях. Также гели с внедренными магнитными наночастицами особенно перспективны для создания мягких манипуляторов, так как они позволяют управлять работой манипулятора при помощи магнитного поля [88].

Таким образом, введение наночастиц позволяет увеличить механическую прочность двой-

ных полимерных сеток, а также придать им дополнительную восприимчивость ко внешним факторам, что расширяет возможности применения материалов на основе двойных сеток.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЕТКИ

В последние несколько лет появились работы, описывающие многокомпонентные (тройные [89–93], четырехкомпонентные и пятикомпонентные [94, 95]) сетки, построенные по принципу двойных сеток. Впервые тройные сетки получены в группе J. P. Gong [89]. В качестве основы для их синтеза использовали полученные незадолго до этого J. P. Gong с соавторами двойные сетки ПАМПС/ПАА [8], в которые в качестве третьего компонента вводили слабо сшитую сетку ПАМПС. Авторами отмечено, что благодаря сочетанию высокой механической прочности и малого коэффициента трения подобные сетки являются перспективными материалами для создания искусственных суставных хрящей. В работе [91] получены тройные сетки, в которых первая жесткая сетка образована гиалуроновой кислотой, а вторая и третья слабо сшитые сетки – ковалентно сшитым полидиметилкриламидом. Такие сетки (как и сетки ПАМПС/ПАА/ПАМПС, описанные в работе [89]) получали трехстадийным методом – сначала фотосшиванием получали первую сетку гиалуроновой кислоты, затем ее подвергали набуханию в растворе мономера (диметилакриламида) и сшивателя (N,N'-метилденбисакриламида) и проводили полимеризацию с образованием второй сетки, после чего двойную сетку вновь подвергали набуханию в растворе ДМАА и N,N'-метилденбисакриламида. Затем полимеризацией получали третью сетку. Такой подход позволил увеличить прочность на разрыв по сравнению с аналогичными двойными сетками. В работе отмечается, что принципиально важным фактором для повышения механической прочности является увеличение концентрации мономеров в каждой последующей сетке по сравнению с предыдущей, что делает сетки все более “мягкими” и растяжимыми. Позже при помощи последовательной полимеризации, охлаждения и циклов замерзания–оттаивания получены тройные сетки ПАА, желатина [92] или агара [96] и ПВС, сочетающие саможизнеливание и механические свойства, превышающие соответствующие свойства одиночных и двойных сеток. Наконец, описаны механически прочные тройные сетки со свойством электропроводности, в которых в качестве третьего компонента использовали проводящий полимер поли(3,4-этилендиокситиофен) в комбинации с полистиролсульфонатом натрия [93, 97, 98].

Недавно описаны сетки и с большим количеством компонентов – например, гидрогели, содержащие от одной до четырех сеток ПАА / N,N'-

метилденбисакриламид с одинаковой концентрацией [99], а также гидрогели, включающие от одной до пяти сеток ДМАА / N,N'-метилденбисакриламид с разной концентрацией мономера в диапазоне 1–5 моль/л [94, 100]. Такие гели получали последовательной полимеризацией каждой сетки и ее последующим набуханием в растворе мономера и сшивателя для синтеза следующей сетки. Показано, что напряжение при разрыве возрастает с увеличением количества компонентов. Наиболее механически прочным оказывается гидрогель из пяти сеток ДМАА / N,N'-метилденбисакриламид с концентрацией ДМАА, равной 5 моль/л. Напряжение, деформация и энергия разрыва для него составляют 51 МПа, 88% и 5.5 МДж/м³, а модуль Юнга – 2.1 МПа. Механизм упрочнения многокомпонентных сеток аналогичен таковому для двойных сеток – сетки, синтезированные первыми, подвергаются набуханию в растворах мономеров для синтеза последующих сеток, поэтому они являются более жесткими и разрываются, диссипируя энергию. Сетки, синтезированные последними, как правило менее плотно сшиты и эластичны, вследствие чего они удерживают части разрушенных более жестких сеток, препятствуют распространению разрыва и поддерживают форму геля [95].

Таким образом, многокомпонентные сетки позволяют добиться еще большего увеличения прочности, чем двойные сетки, сократив при этом общее содержание полимеров в системе благодаря синергетическому действию компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Концепция гидрогелей на основе двойных полимерных сеток впервые была предложена в 2003 г. [8]. С этого момента в литературе описаны различные принципы конструирования двойных сеток. Первыми исследованы двойные сетки, в которых прочными макромолекулы в обеих сетках сшиты прочными ковалентными связями. Такие химически сшитые сетки характеризуются чрезвычайно высокой механической прочностью, в абсолютном большинстве случаев превосходящей таковую для других типов двойных сеток. Однако они обладают существенным недостатком – “жертвенные” связи в первой сетке разрываются в процессе деформации, в результате чего механические свойства гидрогеля необратимо ухудшаются. Для преодоления этого недостатка предложены “гибридные” двойные сетки, в которых “жертвенные” связи в первой сетке являются динамическими и способными обратимо разрываться и восстанавливаться, в то время как вторая сетка сшита ковалентно [35]. “Гибридные” сетки могут восстанавливать свои механические свойства после сильных деформаций, однако быстрота и степень восстановления зависят от природы

“жертвенных” связей. Так, наиболее широко используемые шивки, образованные спиралью полисахаридов, восстанавливаются достаточно медленно и чаще всего при повышенной температуре. Соответственно важное направление в данной области — поиск новых принципов конструирования обратимо восстанавливающейся первой сетки, которая сочетала бы достаточную прочность с полнотой и быстротой восстановления. В этом отношении особенно эффективным представляется использование супрамолекулярных сеток, образованных в результате самоорганизации малых молекул.

Одним из перспективных подходов является использование “лабильных” динамических шивок в обеих сетках [58]. Они придают двойным сеткам свойство самооживления, что оказывается возможным благодаря восстановлению связей в каждой из двух сеток.

Введение наночастиц в двойные сетки позволяет добиться их существенного упрочнения, а также придать им новую функциональность — например, восприимчивость к магнитному полю [82–84], новые оптические свойства [23, 101] и т.д. Новым интересным подходом служит получение нанокомпозитных двойных сеток с анизотрическими наночастицами для придания материалу механической анизотропии [19].

Большинство опубликованных работ по двойным сеткам сфокусировано на проблеме улучшения их механических свойств. Вместе с тем мало внимания уделяется исследованию их микроструктуры, которая изучена лишь в ограниченном количестве работ методами малоуглового рассеяния нейтронов [102, 103] и сканирующей электронной микроскопии [66, 73, 75]. В связи с этим важным направлением является выяснение вопроса о взаимосвязи микроструктуры двойных сеток (в частности, наличия микронеоднородностей, микрофазного разделения и т.д.) и механических свойств.

Перспективное направление дальнейшего развития концепции двойных сеток — создание тройных полимерных сеток и сеток с еще большим количеством компонентов, содержащих взаимопроникающие сетки с различными свойствами [91, 94]. Такие сетки позволяют добиться еще большего увеличения прочности, чем двойные сетки, сократив общее содержание полимеров в системе благодаря синергетическому действию компонентов. В этом направлении также представляется важным использование описанных выше подходов для создания обратимо восстанавливающейся первой сетки.

Существенное повышение прочности гидрогелей благодаря предложенной концепции двойных сеток позволило существенно расширить области применения гелей в направлениях, которые

раньше были немыслимы для гелей и в которых теперь гидрогели успешно конкурируют с эластомерными материалами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-73-20133).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tanaka Y., Gong J.P., Osada Y.* // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 1.
2. *Haque M.A., Kurokawa T., Gong J.P.* // Polymer. 2012. V. 53. P. 1805.
3. *Gong J.P.* // Science. 2014. V. 344. P. 161.
4. *Johnson J.A., Turro N.J., Koberstein J.T., Mark J.E.* // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 332.
5. *Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J.* // J. Mater. Chem. B. 2015. V. 3. P. 3654.
6. *Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J.* // Macromol. Chem. Phys. 2016. V. 217. P. 1022.
7. *Li J., Illeperuma W.R.K., Suo Z., Vlassak J.* // ACS Macro Lett. 2014. V. 3. P. 520.
8. *Gong J.P., Katsuyama Y., Kurokawa T., Osada Y.* // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1155.
9. *Gong J.P.* // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 2583.
10. *Zhao X.* // Soft Matter. 2014. V. 10. P. 672.
11. *Nakajima T., Gong J.P.* // Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials/ Ed. by S. Kobayashi, K. Müllen. Berlin; Heidelberg: Springer, 2015.
12. *Sperling L.H.* // Interpenetrating Polymer Networks. Advances in Chemistry / Ed. by D. Klempner, L.H. Sperling, L.A. Utracki. Washington: Am. Chem. Soc., 1994. Ch. 1. V. 239.
13. *Gu Z., Huang K., Luo Y., Zhang L., Kuang T., Chen Z., Liao G.* // WIREs Nanomed. Nanobiotechnol. 2018. V. 10. P. e1520.
14. *Costa A.M.S., Mano J.F.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 72. P. 344.
15. *Zhao Y., Nakajima T., Yang J.J., Kurokawa T., Liu J., Lu J., Mizumoto S., Sugahara K., Kitamura N., Yasuda K., Daniels A.U.D., Gong J.P.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 436.
16. *Means A.K., Shrode C.S., Whitney L.V., Ehrhardt D.A., Grunlan M.A.* // Biomacromolecules. 2019. V. 20. P. 2034.
17. *Guo F., Huang K., Niu J., Kuang T., Zheng Y., Gu Z., Zou J.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 151. P. 1126.
18. *Yuk H., Lin S., Ma C., Takaffoli M., Fang N.X., Zhao X.* // Nature Commun. 2017. V. 8. P. 14230.
19. *King D.R., Takahashi R., Ikai T., Fukao T., Kurokawa T., Gong J.P.* // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. P. 2350.
20. *Sun H., Zhao Y., Wang C., Zhou K., Yan C., Zheng G., Huang J., Dai K., Liu C., Shen C.* // Nano Energy. 2020. V. 76. P. 105035.
21. *Sun J., Lu G., Zhou J., Yuan Y., Zhu X., Nie J.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 14272.
22. *Tang L., Wu S., Xu Y., Cui T., Li Y., Wang W., Gong L., Tang J.* // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 6655.

23. Wang Z., Jia J., Zhu M., Li X., Liu J., Wang Y., Zhong H. // *Synth. Met.* 2016. V. 222. P. 132.
24. Kunwar P., Ransbottom M.J., Soman P. // 3D Printing and Additive Manufacturing. 2021. Ahead of print. <https://doi.org/10.1089/3dp.2020.0239>
25. Hong S., Sycks D., Chan H.F., Lin S., Lopez G.P., Guilak F., Leong K.W., Zhao X. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 4035.
26. Guo Z., Xia J., Mi S., Sun W. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2020. V. 6. P. 1798.
27. Bakarich S.E., Gorkin III R., in het Panhuis M., Spinks G.M. // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. P. 1211.
28. Aldana A.A., Houben S., Moroni L., Baker M.B., Pitet L.M. // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. V. 7. P. 4077.
29. Silverstein M.S. // *Polymer.* 2020. V. 207. P. 122929.
30. Myung D., Koh W., Ko J., Hu Y., Carrasco M., Noolandi J., Ta C.N., Frank C.W. // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 5376.
31. Weng L., Gouldstone A., Wu Y., Chen W. // *Biomaterials.* 2008. V. 29. P. 2153.
32. Myung D., Koh W., Bakri A., Zhang F., Marshall A., Ko J. // *Biomed. Microdevices.* 2007. V. 9. P. 911.
33. Nakajima T., Kurokawa T., Ahmed S., Wu W.-L., Gong J.P. // *Soft Matter.* 2003. V. 9. P. 1955.
34. Haque M.A., Kurokawa T., Kamita G., Gong J.P. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. P. 8916.
35. Sun J.Y., Zhao X., Illeperuma W.R.K., Chaudhuri O., Oh K.H., Mooney D.J., Vlassak J.J., Suo Z. // *Nature.* 2012. V. 489. P. 133.
36. Li J., Illeperuma W.R.K., Suo Z., Vlassak J. // *ACS Macro Lett.* 2014. V. 3. P. 520.
37. Xin H., Brown H.R., Naficy S., Spinks G.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2016. V. 54. P. 53.
38. Cao L., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. // *Carbohydr. Polym.* 2020. V. 242. P. 116389.
39. Morelle X.P., Illeperuma W.R., Tian K., Bai R., Suo Z., Vlassak J.J. // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1801541.
40. Liu S., Li L. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016. V. 8. P. 29749.
41. Chen Q., Zhu L., Zhao C., Wang Q., Zheng J. // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 4171.
42. Chen H., Liu Y., Ren B., Zhang Y., Ma J., Xu L., Chen Q., Zheng J. // *Adv. Funct. Mat.* 2017. V. 27. P. 1703086.
43. Hou W., Sheng N., Zhang X., Luan Z., Qi P., Lin M., Tan Y., Xia Y., Li Y., Sui K. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 211. P. 322.
44. Seidi F., Jin Y., Han J., Saeb M.R., Akbari A., Hosseini S.H., Shabani M., Xiao H. // *Chem. Rec.* 2020. V. 20. P. 1.
45. Zhu J., Guan S., Hu Q., Gao G., Xu K., Wang P. // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 306. P. 953.
46. Dixit A., Bag D.S., Kalra S.J.S. // *Polymer.* 2017. V. 119. P. 263.
47. Dixit A., Bag D.S., Sharma D.K., Prasad N.E. // *Polym. Int.* 2018. V. 68. P. 503.
48. Yang Y., Wang X., Yang F., Shen H., Wu D. // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 7178.
49. Li J., Suo Z., Vlassak J.J. // *J. Mater. Chem. B.* 2014. V. 2. P. 6708.
50. Li G., Zhang G., Sun R., Wong C.-P. // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 8538.
51. Yu H.C., Li C.Y., Du M., Song Y., Wu Z.L., Zheng Q. // *Macromolecules.* 2019. V. 52. P. 629.
52. Zhang M., Ren X., Duan L., Gao G. // *Polymer.* 2018. V. 153. P. 607.
53. Nakajima T., Furukawa H., Tanaka Y., Kurokawa T., Osada Y., Gong J.P. // *Macromolecules.* 2009. V. 42. P. 2184.
54. Sun W., Xue B., Li Y., Qin M., Wu J., Lu K., Wu J., Cao Y., Jiang Q., Wang W. // *Adv. Funct. Mat.* 2016. V. 26. P. 9044.
55. Li L., Zhang K., Wang T., Wang P., Xue B., Cao Y., Zhu L., Jiang Q. // *Materials Design.* 2020. V. 189. P. 108492.
56. Chen F., Chen Q., Zhu L., Tang Z., Li Q., Qin G., Yang J., Zhang Y., Ren B., Zheng J. // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 1743.
57. Chen F., Tang Z., Lu S., Zhu L., Wang Q., Gang Q., Yang J., Chen Q. // *Polymer.* 2019. V. 168. P. 159.
58. Chen Q., Zhu L., Chen H., Yan H., Huang L., Yang J., Zheng J. // *Adv. Funct. Mat.* 2015. V. 25. P. 1598.
59. Gong Z., Zhang G., Zeng X., Li J., Li G., Huang W., Sun R., Wong C.-P. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 24030.
60. Алешина А.Л., Шубаев А.В., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 491. С. 64.
61. Shibaev A.V., Kuklin A.I., Torocheshnikov V.N., Orekhov A.S., Roland S., Miquelard-Garnier G., Matsarskaia O., Pliopoulos I., Philippova O.E. // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 611. P. 46.
62. Dreiss C.A. // *Soft Matter.* 2007. V. 3. P. 956.
63. Oelschlaeger C., Waton G., Candau S.J. // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 10495.
64. Thoniyot P., Tan M.J., Karim A.A., Young D.J., Loh X.J. // *Adv. Sci.* 2015. V. 2. P. 1400010.
65. Da Silva M.A., Dreiss C.A. // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 268.
66. Gao G., Du G., Cheng Y., Fu J. // *J. Mater. Chem. B.* 2014. V. 2. P. 1539.
67. Choi S., Choi Y., Jang M.S., Lee J.H., Jeong J.H., Kim J. // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1703826.
68. Chen Y., Song G., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // *J. Mech. Behavior Biomed. Mater.* 2018. V. 82. P. 61.
69. Fei X., Lin J., Wang J., Lin J., Shi X., Xu S. // *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 736.
70. Wang Q., Hou R., Cheng Y., Fu J. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. P. 6048.
71. Fei R., George J.T., Park J., Grunlan M.A. // *Soft Matter.* 2012. V. 8. P. 481.
72. Li Z., Shen J., Ma H., Lu X., Shi M., Li N., Ye M. // *J. Mater. Sci. Eng. C.* 2013. V. 33. P. 1951.
73. Wei J., Wang J., Su S., Wang S., Qiu J. // *J. Mater. Chem. B.* 2015. V. 3. P. 5284.
74. Zhu P., Hu M., Deng Y., Wang C. // *Adv. Eng. Mater.* 2016. V. 18, № 10. P. 1799.
75. Choi S., Choi Y.-J., Jang M.-S., Lee J.H., Jeong J.H., Kim J. // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. P. 1703826.
76. Chen Y., Song G., Yu J., Wang Y., Zhu J., Hu Z. // *J. Mech. Behavior Biomed. Mater.* 2018. V. 82. P. 61.

77. Tsai T.-Y., Shen K.-H., Chang C.-W., Jovanska L., Wang R., Yeh Y.-C. // *Biomater. Sci.* 2021. V. 9. P. 985.
78. Li S., Qin H., Zhang T., Cong H.-P., Yu S.-H. // *Small.* 2018. V. 14. P. 1800673.
79. Glukhova S.A., Molchanov V.S., Lokshin B.V., Rogachev A.V., Tsarenko A.A., Patsaev T.D., Kamyshinsky R.A., Philippova O.E. // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 4130.
80. Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. // *Int. J. Biol. Macromol.* B. 2018. V. 107. P. 2291.
81. Барабанова А.И., Шибаетв А.В., Хохлов А.Р., Филиппова О.Е. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 497. С. 33.
82. Haider H., Yang C.H., Zheng W.J., Yang J.H., Wang M.X., Yang S., Zrinyi M., Osada Y., Suo Z., Zhang Q., Zhou J., Chen Y.M. // *Soft Matter.* 2015. V. 11. P. 8253.
83. Gang F., Yan H., Ma C., Jiang L., Gu Y., Liu Z., Zhao L., Wang X., Zhang J., Sun X. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 9801.
84. Tang J., Qiao Y., Chu Y., Tong Z., Zhou Y., Zhang W., Xie S., Hu J., Wang T. // *J. Mater. Chem. B.* 2019. V. 7. P. 1311.
85. Williams A.H., Roh S., Jacob A.R., Stoyanov S.D., Hsiao L., Velev O.D. // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2834.
86. Philippova O.E., Barabanova A.I., Molchanov V.S., Khokhlov A.R. // *Eur. Polym. J.* 2011. V. 47. P. 542.
87. Shibaev A.V., Smirnova M.E., Kessel D.E., Bedin S.A., Razumovskaya I.V., Philippova O.E. // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 1271.
88. Chung H.-J., Parsons A.M., Zheng L. // *Adv. Intelligent Systems.* 2021. V. 3. P. 2000186.
89. Kaneko D., Tada T., Kurokawa T., Gong J.P., Osada Y. // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. P. 535.
90. Argun A., Can V., Altun U., Okay O. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 6430.
91. Tavsanli B., Can V., Okay O. // *Soft Matter.* 2015. V. 11. P. 8517.
92. Wang Y., Yan J., Wang Z., Wu J., Meng G., Liu Z., Guo X. // *Mater. Lett.* 2017. V. 207. P. 53.
93. Azar M.G., Dodda J.M., Bělský P., Šlouf M., Vavruňková V., Kadlec J., Remiš T. // *Polym. Int.* 2021. V. 70. P. 1523.
94. Panteli P.A., Patrickios C.S. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. P. 7533.
95. Panteli P.A., Patrickios C.S. // *Gels.* 2019. V. 5. P. 36.
96. Zhuang Z., Wu L., Ma X., Diao W., Fang Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. P. 46847.
97. Dai T., Qing X., Lu Y., Xia Y. // *Polymer.* 2009. V. 50. P. 5236.
98. Kishi R., Kubota K., Miura T., Yamaguchi T., Okuzaki H., Osada Y. // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. P. 736.
99. Es-Haghi S.S., Weiss R.A. // *Macromolecules.* 2016. V. 49. P. 8980.
100. Panteli P.A., Patrickios C.S., Constantinou M., Constantinides G. // *Macromol. Symp.* 2019. V. 385. P. 1800201.
101. Xie S., Ren B., Gong G., Zhang D., Chen Y., Xu L., Zhang C., Xu J., Zheng J. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. P. 2774.
102. Tominaga T., Tirumala V.R., Lin E.K., Gong J.P., Furukawa H., Osada Y., Wu W.-L. // *Polymer* 2007. V. 48. P. 7449.
103. Tominaga T., Tirumala V.R., Lee S., Lin E.K., Gong J.P., Wu W.-L. // *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 3903.

УДК 541.64:546.26=162

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ С ГРАФЕНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ БУДУЩЕГО

© 2022 г. М. В. Гудков^а, Д. Ю. Столярова^б, К. А. Шиянова^а, В. П. Мельников^{а,*}^а Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия^б Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”
123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1г, Россия

*e-mail: mvpchph@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.07.2021 г.

После доработки 06.09.2021 г.

Принята к публикации 22.10.2021 г.

Рассмотрены подходы к получению полимерных композиционных материалов, наполненных графеном и его производными, методы введения графена и его функционализированных форм в полимерные матрицы, а также влияние наполнителей на электрофизические, механические и электро-реологические свойства и структуру материалов. Указаны направления развития исследований, которые могут привести к ускорению процесса внедрения полимерных композитов с графеном и производными графена в инновационные продукты мирового уровня и в повседневную жизнь.

DOI: 10.31857/S2308114722010022

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиты с графеном и функционализированными графенами привлекают особое внимание ученых в последнее десятилетие. Для создания композитов чаще всего используют графен, полученный путем восстановления оксида графена. Это связано с тем, что синтез оксида графена достаточно прост и представляет собой окисление графита сильными окислителями в среде концентрированных кислот [1–6]. Оксид графена образует стабильные суспензии в различных полярных растворителях. Такие суспензии устойчивы вследствие оптимального соотношения двух факторов: образования водородных связей между кислородсодержащими группами на поверхности оксида графена и кулоновского отталкивания, обусловленного наличием на графеновой плоскости отрицательного заряда, препятствующего слипанию листов оксида графена в стопки. Использование дисперсий оксида графена делает возможным введение графенового наполнителя в полимерные матрицы через жидкофазные процессы полимеризации, смешения, диспергирования и нанесения на поверхность готового полимера. Восстановление оксида графена в подавляющем большинстве случаев проводят либо термическим, либо химическим способом, воздействуя сильными восстановителями [7–14]. Восстановленный оксид графена является графеном, содержащим структур-

ные дефекты и остаточные кислородсодержащие группы [15]. По этой причине характеристики восстановленного оксида графена значительно хуже, чем у “идеального” графена, который можно получить, например, с помощью химического осаждения из паровой фазы [16, 17] или эпитаксиального роста на различных поверхностях [18–21], однако во многих случаях простота и масштабируемость синтеза являются определяющим фактором. Остаточные кислородсодержащие группы восстановленного оксида графена способствуют образованию ковалентных связей с молекулами полимерной матрицы, обеспечивают протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций, обуславливают специфические виды взаимодействия с компонентами композита [22].

Обилие кислородсодержащих групп в структуре оксида графена (гидроксилы, эпоксиды, карбоксилы, карбонилы и т.д.) [23] дает возможность путем различных химических и физических воздействий модифицировать графеновые частицы и контролируемо менять состав их функциональных групп. На сегодняшний день семейство функционализированных графенов включает в себя аминированные, карбонилированные, карбоксилированные, бромированные, фторированные и другие химические производные графена [24, 25]. Такое разнообразие форм позволяет разрабатывать на их основе композиционные ма-

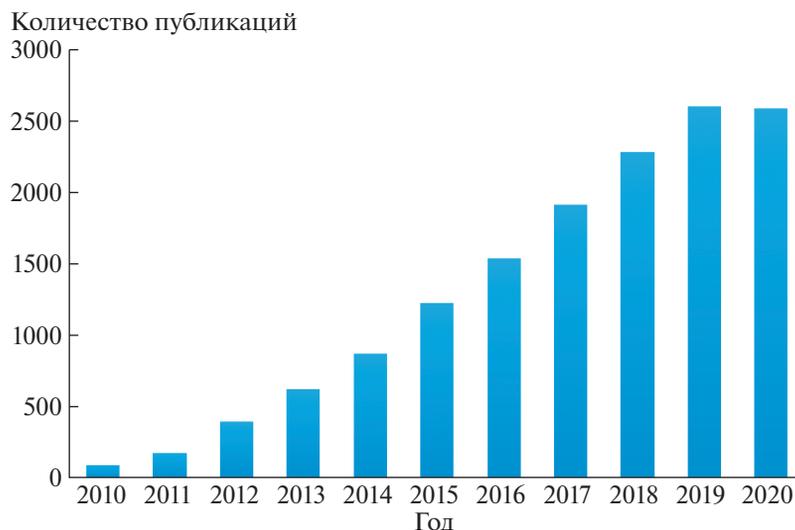


Рис. 1. Ежегодное количество публикаций с 2010 по 2020 год по запросу “Graphene polymer composite” по данным Web of Science. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

териалы с заданным набором электронных, теплофизических, химических и механических свойств.

Количество исследований, посвященных композитам на основе графена, постоянно растет. Так, в последнее время ежегодно публикуют более 2500 работ по данной тематике (рис. 1). Очевидно, что Нобелевская премия по физике, полученная А.К. Геймом и К.С. Новоселовым за передовые опыты с графеном [26, 27], привлекла широкий интерес научного сообщества как к самому графену, так и к материалам на его основе. За последние несколько лет наметился новый виток развития графеновой тематики, связанный с появлением большого количества публикаций о функционализированных графенах [24, 25]. Наполнение полимеров модифицированными графенами позволяет добиться впечатляющих функциональных свойств конечных композитов. Многими исследователями продемонстрировано, что введение даже небольшой добавки графенового компонента в полимерную матрицу может значительно улучшить механические и барьерные свойства материала, существенно повысить электро- и теплопроводность, а также устойчивость к воздействию факторов окружающей среды. Графен и его различные химические производные демонстрируют высокий потенциал для кардинального улучшения свойств полимерных материалов, актуальных для широкого круга инновационных приложений [28–33].

В обзоре описаны основные подходы к получению полимерных композитов с графеном и его производными, приведены примеры взаимосвязи строения композита с его свойствами, очерчены наиболее перспективные на наш взгляд обла-

сти применения таких материалов, а также обозначены потенциальные возможности развития каждого из направлений. В частности, рассмотрены основные методы улучшения взаимодействия производных графена с полимерной матрицей на молекулярном уровне. Охарактеризовано влияние такого рода взаимодействий на стойкость к механическим воздействиям, структурные особенности и электрофизические свойства полимерных композитов.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОМ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

Электропроводность полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном

Благодаря своим уникальным электрическим, механическим и тепловым характеристикам графен все чаще используют в различных областях [34], среди которых необходимо выделить сенсоры [35], упрочнение материалов [36], накопление и транспорт электрической энергии [37–39], а также материалы для различных микроэлектронных устройств [40–43]. Одной из важных характеристик использования в этих областях служит электропроводность. Графен – один из наиболее перспективных наполнителей для полимерных композитов, поскольку он имеет высокую электропроводность, большое aspectное соотношение, 2D-размерность и высокую прочность.

При изготовлении композитов обычно стремятся обеспечить равномерное распределение

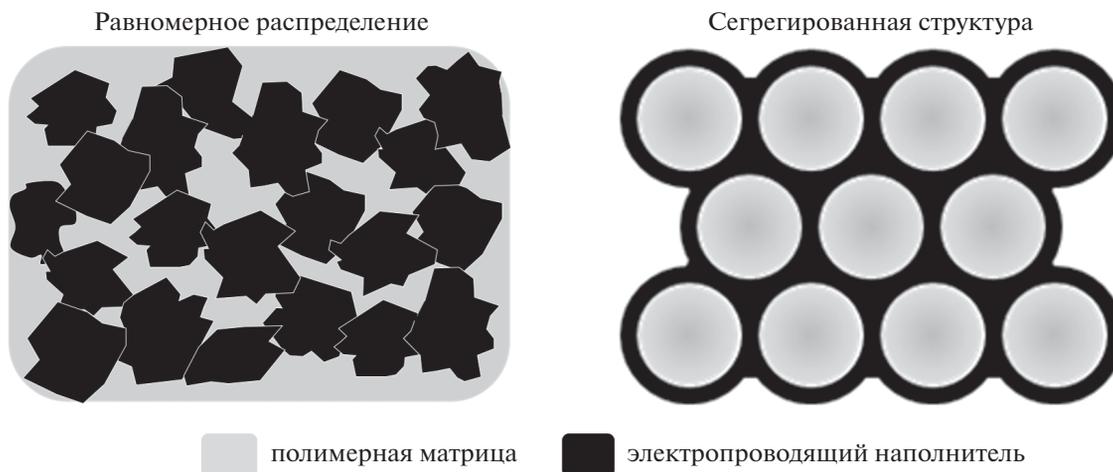


Рис. 2. Схема структуры композитов с равномерным распределением наполнителя и неравномерным распределением, возникающим при формировании сегрегированной структуры.

наполнителя в полимерной матрице. Альтернативой этому является формирование в объеме композита так называемой сегрегированной структуры, в которой наполнитель заведомо неравномерно распределяется в полимерной матрице (рис. 2). При создании сегрегированной структуры электропроводность материала начинает увеличиваться при очень низком (менее 0.1 об. %) содержании наполнителя, что существенно меньше перколяционного порога для композитов с равномерным распределением частиц. Оба подхода встречаются в научной литературе в настоящее время.

Авторы статьи [44] представили простой и эффективный процесс изготовления композита с высокими электрофизическими характеристиками. Наночастицы ПММА были синтезированы полимеризацией на листах восстановленного оксида графена с целью предотвращения агрегации и стеклинга графеновых пластин. Полученный продукт был диспергирован в этаноле с порошком сополимера стирол–акрилонитрил. Изготовленный композит представлял собой смесь ПММА и сополимера стирол–акрилонитрил, в которой листы восстановленного оксида графена были локализованы в фазе ПММА. Наличие в фазе ПММА листов графена привело к единой непрерывной структуре, которая способствовала формированию эффективной проводящей сети. Композит (ПММА–восстановленный оксид графена)–сополимер стирол–акрилонитрил продемонстрировал удельную электропроводность до 2.38×10^{-3} См/м.

Композиты графен–полимер с сегрегированной структурой упомянуты в работах [44–51]. В качестве прекурсора графена в рамках описанного подхода практически всегда используют оксид графена, который переводят в графеноподоб-

ную форму путем химического (при реакции с восстановителями) или термического воздействия. В работе [52] композиты с сегрегированной структурой получали непосредственно в процессе горячего прессования полимерных частиц с графеновым покрытием. Поскольку существенное изменение промышленного процесса синтеза ПВХ не представляется возможным, был разработан простой и осуществимый в промышленности одностадийный метод получения ПВХ с покрытием из восстановленного оксида графена. При этом восстановленный оксид графена был равномерно распределен на поверхности частиц ПВХ, синтезированных суспензионной полимеризацией. Исходный оксид графена был восстановлен непосредственно в реакторе после полимеризации ПВХ с помощью витамина С. Изготовленный композит с сегрегированной структурой графен–ПВХ имел электропроводность на 13 порядков больше, чем чистый ПВХ, а также существенно более высокие характеристики теплопроводности, термостойкости и огнестойкости. Порог перколяции для композита графен–ПВХ составил всего 0.012 об. %, а предельное значение удельной электропроводности – 1 См/м при содержании восстановленного оксида графена 2 мас. %.

Недостатком описанного подхода является то, что в процессе восстановления оксида графена непосредственно при горячем прессовании высвобождается большое количество газообразных продуктов [53], в том числе СО, что ограничивает применение данного подхода к получению электропроводящих композитов. Кроме того, минимальная температура эффективного восстановления оксида графена (180–250°C [11]) выше температуры начала термоокислительной деструкции большинства полимеров.

В работах [54, 55] порошок сополимера винилиденфторид–тетрафторэтилен (Ф-42) выдерживали в водно-спиртовой дисперсии оксида графена, удаляли из системы жидкую фазу и обрабатывали порошок парами гидразина при комнатной температуре. Это позволяло иммобилизовать частицы оксида графена на поверхности частиц полимерного порошка, переводить последние в электропроводящую форму с помощью восстановления гидразином, а затем прессовать порошок с покрытием в образец требуемой формы и размера при оптимальной для данного полимера температуре. Отсутствие необходимости термообработки при высокой температуре позволяет значительно расширить круг полимеров, которые могут быть использованы в рамках предложенного подхода. Кроме того, было показано, что восстановление оксида графена парами гидразина при комнатной или умеренно высокой температуре (до 100°C) приводит к существенно более высоким значениям электропроводности полимерных композиционных материалов, чем термическое восстановление оксида графена непосредственно в процессе горячего прессования.

В работе [56] предложен эффективный метод синтеза композитов (сополимер акрилонитрил–бутадиен–стирол)–восстановленный оксид графена с использованием латексной технологии. В таких композитах сочетаются высокая проводимость графеновых листов и многочисленные достоинства сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол, включающие термостойкость, химическую стойкость, простоту обработки и вторичной переработки. Было показано, что листы восстановленного оксида графена равномерно покрывают поверхность микросфер сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол и плотно заполняют зазор между соседними микросферами в композите. Сегрегированная проводящая структура была реализована за счет неравномерного распределения восстановленного оксида графена в объеме композита, обеспеченного наличием микросфер сополимера акрилонитрил–бутадиен–стирол, внутренний объем которых недоступен для восстановленного оксида графена. Полученные композиты (сополимер акрилонитрил–бутадиен–стирол)–восстановленный оксид графена продемонстрировали высокую электропроводность (0.09 См/м) с довольно низким порогом перколяции (всего 0.062 об. %).

Полимерные композиты на основе графена были исследованы на предмет возможности их применения в качестве средства для защиты от электромагнитных помех и защиты от обледенения. Так, в работе [49] были изготовлены композиты графен–ПДМС, в которых наполнитель был равномерно распределен в объеме полимерной матрицы. Электрическая проводимость графенового композита составила 10^2 См/м при со-

держании графена 3.6 об. %. Была измерена скорость нагревания композита графен–ПДМС и показано, что нагревания от комнатной температуры до 200°C происходит за 50 с. Обнаруженная способность композита к быстрому нагреванию была использована для быстрого размораживания наледи на экспериментальной поверхности. Высокая электропроводность и способность к быстрому нагреванию позволяют рассматривать данный композит как материал, пригодный для применения в устройствах защиты от электромагнитных помех и в качестве антиобледенителя.

Очень интересное и важное исследование посвящено созданию высокоэластичного, электропроводящего, иммуномодулирующего криогеля на основе коллагена, сшитого графеном. В его рамках был разработан искусственный нервный канал на основе графена, функционализированного аминогруппами и ковалентно связанного с коллагеном, который применяли для трансплантации стволовых клеток и регенерации нервной ткани [57]. Материал имел удельную электропроводность 0.38 ± 0.02 См/м, модуль упругости до 347 кПа и высокую пористость. Анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния показал увеличение упорядоченности криогеля и сшивку молекул коллагена за счет связей с аминированным графеном. Полученный криогель обладает высоким потенциалом для подавления нейровоспаления, стимулирования миграции и пролиферации нейронных клеток, что критически важно для процесса регенерации спинного мозга.

Была изучена роль оксида графена и восстановленного оксида графена в композитах на основе микро- и нановолоконного каркаса в регулировании поведения нейронных клеток *in vitro* [58]. В сухом состоянии композит имел электропроводность до 4×10^{-3} См/м, которая возрастала до 3×10^{-2} См/м после гидратации. Такие электроактивные композитные волокнистые каркасы обладают высоким потенциалом для ускорения отклика нервных клеток и могут выступать в качестве универсального поддерживающего субстрата для инженерии нервной ткани.

В настоящее время продолжается разработка новых методов формирования электропроводящих композиционных материалов с различными наполнителями и полимерными матрицами. Основная цель таких работ — создание композита с минимальным содержанием наполнителя, максимальным значением проводимости, высокими физико-механическими характеристиками и устойчивостью к воздействию факторов внешней среды. Часть заслуживающих внимания результатов работ последнего времени приведена в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные значения удельной электропроводности полимерных композитов на основе графена и функционализированного графена

| Матрица | Наполнитель | Электропроводность, См/м | Литература |
|---|---|--------------------------|------------|
| Сверхвысокомолекулярный ПЭ | Графеновые нанопластины, 0,6 об. % | $\sim 10^{-1}$ | [46] |
| Полиэтилен высокой плотности | Графеновые нанопластины, 0,03 об. % | $\sim 10^{-3}$ | [47] |
| Поливинилиденфторид | Термически восстановленный оксид графена, 0,8 об. % | $\sim 10^{-1}$ | [48] |
| Полиметилметакрилат—сополимер стирола и акрилонитрила | Восстановленный оксид графена, 7 мас. % | $\sim 10^{-3}$ | [44] |
| Полидиметилсилоксан | Порошок графена N006-P, 3 об. % | $\sim 10^2$ | [49] |
| Полиакриловая кислота | Восстановленный оксид графена, 1,25 об. % | $\sim 10^{-4}$ | [50] |
| Сополимер винилиденфторида и тетрафторэтилена | Восстановленный оксид графена, 0,63 мас. % | 0,5 | [54] |
| Поливинилхлорид | Восстановленный оксид графена, 0,48 об. % | 0,7 | [55] |
| Коллаген | Амино-функционализированный графен, 0,5 об. % | 0,39 | [57] |
| Сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола | Восстановленный оксид графена, 1,43 об. % | 0,09 | [56] |
| Поливинилхлорид | Восстановленный оксид графена, 2 мас. % | 10 | [52] |
| Нановолокна полианилина | Химически модифицированный графен | 10^2 | [59] |
| Полиэтилентерефталат | Восстановленный оксид графена, 3 об. % | 2,11 | [60] |
| Эпоксидная смола | Эпоксифункционализированный графен, 5 об. % | $\sim 10^{-2}$ | [61] |

Физико-механические свойства полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном

Сегодня графен считается самым прочным материалом, в 200 раз превосходящим по прочности сталь. Бездефектный графен имеет модуль Юнга 1000 ГПа и предел прочности на разрыв 130 ГПа [62]. Благодаря своим физико-механическим свойствам графен является многообещающим нанонаполнителем для получения высокоэффективных полимерных композитов. В последние годы все больше исследований посвящено улучшению комплекса механических свойств различных полимерных матриц, наполненных графеном и производными графена [63]. Преимущества использования полимеров во многих областях человеческой деятельности очевидны — это низкая плотность, химическая стойкость, высокие физико-механические характеристики и небольшая стоимость [64–67].

Механические свойства композитов оксид графена—полимер рассмотрены в работе [68]. Для формирования композитов дисперсию оксида графена смешивали с водной эмульсией анионного алифатического ПУ и получали гомогенную водную двухкомпонентную дисперсию. Для восстановления оксида графена к смеси в процессе перемешивания при 80°C в течение 24 ч добавляли раствор гидразина в массовом соотношении 3 : 1. Смесь разливали в плоские формы и сушили до постоянной массы при 50°C в течение 6 ч. При

этом получали нанокомпозитные пленки с содержанием графена до 5 мас. %. Нанокомпозиты графен—ПУ показали улучшенные по сравнению с чистым ПУ механические свойства: при содержании восстановленного оксида графена 3 мас. % модуль упругости и прочность у композита оказались выше, чем у ПУ, в 21 и 9 раз соответственно.

В литературе также описаны исследования трибологических свойств композитов графен—полимер. Например, имеются сведения о том, что коэффициент трения композитов на основе сополимера тетрафторэтилена с перфторвинилпропиловым эфиром (фторопласт-50) увеличивается при добавлении графена [69]. Введение частиц графена в полимерную матрицу уменьшает износ композитов и повышает сопротивление к истиранию.

В работе [50] изучено влияние графена на механические свойства гидрогелей на основе полиакриловой кислоты. При введении в гель 1 об. % графена модуль Юнга и прочность на сжатие геля увеличивались с 1,64 до 19,03 МПа и с 0,37 до 6,90 МПа соответственно. Такое значительное изменение характеристик авторы объяснили взаимодействием графеновых листов с полимером и молекулами воды.

В работе [70] синтезировали нанокомпозиты из полипропилена и графена с разной концентрацией наполнителя. Механические свойства композитов оценивали с помощью динамического механического анализа и испытаний на растяже-

ние. Добавление графеновых слоев привело к значительному увеличению модуля Юнга в сочетании с уменьшением предела текучести и удлинения при разрушении. Было обнаружено, что эффективный модуль Юнга графена в нанокompозитах составляет около 100 ГПа, что соответствует ожидаемому значению.

Авторы работы [71] исследовали влияния добавки углеродных нанотрубок (УНТ) и оксида графена на механические свойства полимерных композитов. Для анализа механической прочности композитов, наполненных УНТ и оксидом графена, были разработаны молекулярные модели полимерной матрицы, содержащей одинаковое количество УНТ и листов оксида графена. Результаты расчетов показали, что у композита, наполненного листами графена, модуль Юнга, предел прочности и поверхностная энергия расщепления выше на 18, 8.7 и 5% соответственно, чем у композита, наполненного УНТ.

Гибкие высоконаполненные токопроводящие полимерные композиты с хорошими механическими свойствами являются перспективными материалами для защиты от электромагнитных помех. В работе [72] были получены гибкие механически прочные композиты полиакрилат–(графен–полидофамин). Графен был модифицирован полидофамином посредством полимеризации *in situ*. Регулируя pH в процессе формирования пленки, осуществляли переход от электростатического отталкивания к образованию водородных связей между графеном и полидофамином, графеном и полиакрилатом, что позволило улучшить механические свойства материала. При оптимальном значении pH максимальная прочность композита на растяжение оказалась на 137% выше, чем прочность полимерной матрицы. У композита с содержанием наполнителя 20 мас. % эффективность экранирования от электромагнитных помех составляла 58 дБ при толщине композита 0.6 мм, а теплопроводность – 1.68 Вт/м К. Полученная композитная пленка обладает высокой гибкостью и хорошей способностью к рассеиванию тепла, что определяет перспективу применения данного композита для носимых устройств и телекоммуникационных систем.

В работе [73] предложен простой и эффективный подход к приготовлению пленок из полибензоксазола, наполненных фторированным графеном, которые характеризуются низкой диэлектрической проницаемостью и водопоглощением, а также высокой механической прочностью и термической стабильностью. Благодаря добавлению фторированного графена предел прочности композитных пленок (103.5 МПа) на 25% выше, чем у исходного полимера. Композитные пленки имели сверхнизкую диэлектрическую проницаемость, равную 2.02, на частоте 1 МГц. Температу-

ра потери 5% массы для данного композита составила 525°C. Сильная гидрофобность фторированного графена привела к снижению водопоглощения пленок с 1 до 0.5%.

В 2017 г. опубликован обширный обзор [74] механических свойств графена и нанокompозитов на его основе. В нем подробно описаны современные достижения в стратегиях приготовления композитов на основе семейства графеновых материалов, а также тщательно проанализирована возможность применения таких композитов на практике и эффективность армирования графеном.

В обзоре [75] показано, что механическая и термическая устойчивость композитов графен–полимер повышается при добавлении функциональных групп на поверхность графена. Авторы работы [76] сообщают о методе улучшения механических свойств полимера путем введения в него функционализированного восстановленного оксида графена. Функционализированный восстановленный оксид графена синтезировали посредством химической обработки восстановленного оксида графена гидроксидом калия и додецилсульфатом натрия. Композитные пленки функционализированный восстановленный оксид графена–ПВДФ с содержанием функционализированного восстановленного оксида графена 5.66 мас. % были получены из совместной дисперсии функционализированного восстановленного оксида графена и полимера в N-метилпирролидоне. Химическая обработка увеличила количество кислородсодержащих функциональных групп, однако детальный анализ функционального состава в статье, к сожалению, не приведен. Эти функциональные группы, по мнению авторов, помогают обеспечить прочную связь функционализированного восстановленного оксида графена с молекулами ПВДФ, что обуславливает улучшение механических свойств. Эксперименты показали, что модуль упругости у чистого ПВДФ составил около 800 МПа, а у композитной пленки функционализированный восстановленный оксид графена–ПВДФ он равен 2150 МПа, что на 42% выше, чем у пленки восстановленный оксид графена–ПВДФ (1510 МПа).

Несмотря на то, что упрочнение наполненных графеном и функционализированным графеном систем исследовали во множестве работ с различными полимерными матрицами, все еще существует ряд проблем и задач, которые необходимо решить в будущем для крупномасштабного внедрения таких материалов [63]. Следует провести еще достаточно большое количество экспериментальных исследований, чтобы лучше понять, в какой мере применение графена и, особенно, функционализированного графена может способствовать решению задачи упрочнения поли-

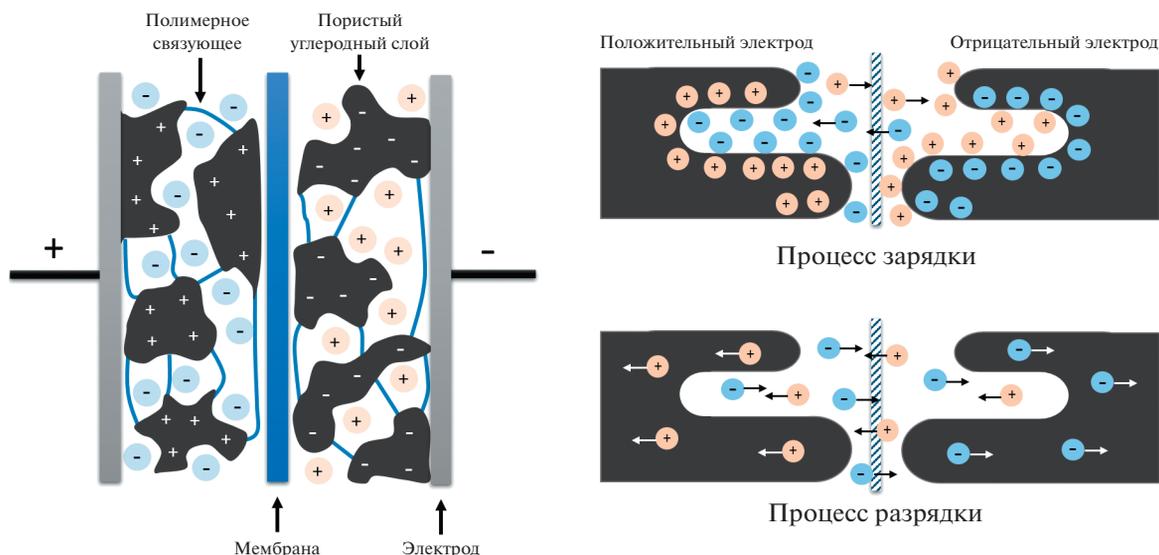


Рис. 3. Схема устройства суперконденсатора и процессов, приводящих к образованию двойного электрического слоя на поверхности электродного материала.

мерных матриц. Также необходимо активное развитие теоретических работ, направленных на выявление механизма разрушения композитов, наполненных графеном и его производными. В частности, нужно изучить распределение напряжений в процессе разрушения, межфазное взаимодействие графен–полимер и совместимость компонентов композита, их роль в повышении прочности полимерной матрицы, влияние графена и производных графена на характер кристаллизации полимерной матрицы и на изменение степени кристалличности под действием нагрузки и во время разрушения. Также нужно оценить роль графена и функционализованного графена в передаче напряжений и предотвращении распространения трещин.

Поскольку графен сам по себе обладает превосходными механическими свойствами [77], а также высокой электропроводностью на уровне 10^4 См/м и большой удельной поверхностью (~ 2600 м²/г), он имеет хорошие перспективы использования в качестве электродного материала для суперконденсаторов [78–80].

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ ГРАФЕНОМ И ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

Полимерные композиты с графеном и функционализированным графеном для суперконденсаторов

Полимерные композиты с графеном и его функционализированными формами привлекли особое внимание исследователей как материалы

для активных электродных слоев суперконденсаторов, принцип работы которых приведен на рис. 3. Емкость двойного электрического слоя графена составляет около 21 мкФ/см² [81], а теоретическая максимальная удельная емкость — ~ 550 Ф/г. Довольно близкое к этому предсказанию значение было получено авторами работы [82], в которой на поверхности вспененной меди была сформирована трехмерная сетка из восстановленного оксида графена. Удельная емкость суперконденсатора на основе полученного таким способом материала составила 513 Ф/г. Дополнительный прирост емкости может быть обеспечен посредством допирования графена гетероатомами, такими как N, B или S, что связано с изменением распределения заряда на поверхности графеновых плоскостей [83–85].

Наиболее перспективными полимерными матрицами (связующими) для приложений, связанных с транспортом и хранением заряда, являются токопроводящие полимеры, такие как полипиррол, полианилин (ПАНИ) и политиофен и их производные. Высокие электропроводность [86] и собственная емкость (до 620 Ф/г для полипиррола [87], 2000 Ф/г для ПАНИ [88] и 485 Ф/г для политиофена [89]) этих полимеров обеспечивают, так называемую, псевдоемкостью, обусловленную фарадеевскими процессами — обратимыми окислительно-восстановительными реакциями, протекающими при циклах заряд-разряд конденсаторной ячейки на границах раздела электрод–электролит. Наряду с достоинствами проводящие полимеры обладают и рядом недостатков, среди которых низкая стабильность при многократном повторении процессов заряд-разряд, что ограничивает широкое применение

таких полимеров [89]. Высокий уровень деградации полимера при многократном повторении процессов заряд–разряд связан с необратимыми структурными изменениями, вызванными набуханием и усадкой полимера. Имеются исследования, которые показывают, что графен может влиять на конформацию и ориентацию цепей электропроводящих полимеров, в результате чего повышается общая электропроводность и обеспечивается лучшая стабильность при работе суперконденсатора [90]. При создании композитов графен–электропроводящий полимер, удается достичь широкого разнообразия материалов с различной морфологией и с высокой структурной однородностью [91]. Кроме того, использование полимеров вместе с графеном позволяет избежать агрегации и стеклинга графеновых слоев, а значит, сокращения удельной поверхности графеновых частиц и снижения необратимых потерь емкости. В результате возрастает эффективность накопления заряда на поверхности электродного материала.

Одним из наиболее распространенных методов создания композитов графен–полимер является введение графена в матрицу без образования химических связей между графеном и полимером. Таким методом удается максимально равномерно распределить графен в полимерной матрице, однако возникающие в композите нековалентные связи графена с молекулами полимера слабые и не могут обеспечить высокую стабильность структуры композита при многократном повторении процессов заряд–разряд. Это в свою очередь приводит к критической потере емкости с течением времени. В последние годы внимание исследователей сосредоточилось на ковалентном связывании полимерных цепей с поверхностью графеновых листов, позволяющем достичь устойчивых характеристик электродного материала. Например, было осуществлено ковалентное связывание длинного алкоксизамещенного политиофена с оксидом графена посредством реакции этерификации [92]. Электроды на основе такого композита имели хорошие электрохимические свойства. При использовании трехэлектродной ячейки максимальная удельная емкость суперконденсатора составила 971 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Полученные характеристики оказались намного выше таковых для каждого компонента в отдельности и их физической смеси. Исследование стабильности материала при многократном повторении процессов заряд–разряд показало, что суперконденсатор на его основе может сохранять 98% своей начальной емкости после 10000 последовательных циклов заряд–разряд, что свидетельствует о высокой структурной стабильности полученных композитных электродов.

Новый электродный материал был синтезирован путем *in situ* обработки оксида графена и нановолокон ПАНИ тиолом с небольшой добавкой 3-меркаптопропилтриметоксисилана как прекурсора тиола во время полимеризации в сильно-кислой среде [93]. Обработка привела к усилению связывания нановолокон ПАНИ с оксидом графена без нарушения их полисопряжения, а также к восстановлению оксида графена. Тиолированная система имела хорошую редиспергируемость, высокопористую структуру и вдвое большую удельную поверхность, чем нетиолированная. Полученный нанокомпозит обладал существенно более низким сопротивлением переносу заряда и отличными емкостными характеристиками.

Диспергирование оксида графена в кислой среде, содержащей персульфат аммония, с последующим добавлением анилина и его *in situ* полимеризацией приводит к композиту ПАНИ–(оксид графена– H_2SO_4), имеющему высокую пористость и удельную поверхность [94]. Такой электродный материал демонстрирует большую плотность тока, а также высокую удельную емкость (727 Ф/г) и стабильность при циклах заряд–разряд (потеря составляет всего 4.3% после 5000 циклов). Суперконденсатор симметричной конфигурации на основе композита ПАНИ–(оксид графена– H_2SO_4) обладал высокой производительностью с максимальной плотностью энергии 40 Вт ч/кг и удельной мощностью до 15.3 кВт/кг.

Интересным является подход к получению свободно стоящих волоконных электродов повышенной механической прочности из УНТ и восстановленного оксида графена с помощью осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition) [95]. Волокна были дополнительно покрыты наностержнями ПАНИ, чтобы увеличить их прочность и избежать использования металлических добавок и связующего. В разработанных суперконденсаторах использовали гелевый электролит, который имел рабочий диапазон напряжений 3.2 В, что позволило значительно увеличить плотность энергии. Гравиметрическая плотность энергии устройства составляла 12.9 Вт/кг, а плотность мощности – 1350.3 Вт/кг при плотности тока 1 А/г.

Гибкие электроды становятся одним из важнейших объектов исследований в области накопления энергии. Так, в работе [96] были получены композитные мембраны из допированного серой восстановленного оксида графена, углеродных нанотрубок и ПАНИ, имеющие сэндвич-структуру и предназначенные для использования в качестве автономных электродов в высокоэффективных суперконденсаторах. Сначала путем мягкого гидротермального восстановления и допирования оксида графена в присутствии многослойных

УНТ и Na_2S (в качестве прекурсора серы и высокоэффективного восстановителя) были приготовлены гибкие и прочные композитные пленки с сэндвич-структурой допированного серой восстановленного оксида графена–УНТ. Далее композит формировали путем электроосаждения ПАНИ на пленки допированный серой восстановленный оксид графена–УНТ. Композитный мембранный электрод допированный серой восстановленный оксид графена–УНТ–ПАНИ продемонстрировал высокую удельную емкость (812 Ф/г) в 1.0 М водном растворе H_2SO_4 , большую скорость заряда и высокую циклическую стабильность для суперконденсатора без токоъемника и связующего. Свойства композитов восстановленный оксид графена–УНТ–ПАНИ, применяемых в качестве электродных материалов суперконденсаторов, подробно изучены в работах [97–100].

Еще одним заслуживающим внимания подходом является супрамолекулярная *in situ* самоорганизация, которая применялась для получения композитов (восстановленный оксид графена–наноточки)–ПАНИ с использованием β -циклодекстрина в качестве связующего агента [101]. Обладая уникальной структурой, β -циклодекстрин формирует соединения включения с анилином и обеспечивает его *in-situ* полимеризацию на поверхности оксида графена, в результате чего образуется супрамолекулярная система со слоями оксида графена. В процессе гидротермальной обработки β -циклодекстрин карбонизирует до закрепленных на поверхности восстановленного оксида графена углеродных наноточек. Электрохимические испытания показывают, что нанокompозит (восстановленный оксид графена–углеродные наноточки)–ПАНИ имеет высокую удельную емкость (до 871.8 Ф/г при плотности тока 0.2 А/г), низкое сопротивление переносу заряда и хорошую деградационную устойчивость (остаточная емкость 72% после 10000 циклов заряд–разряд). Авторы объясняют столь высокие характеристики синергетическим эффектом восстановленного оксида графена, углеродных наноточек и ПАНИ, а также регулярной микроструктурой, в которой эффективная площадь взаимодействия ПАНИ с электролитом увеличена, что обеспечивает быстрый перенос ионов.

В активно развивающейся индустрии портативных и носимых электронных устройств высокопроизводительные суперконденсаторы являются важными источниками энергии. Однако надежность и стабильность суперконденсаторов обычно значительно снижаются при механической деформации и повреждениях во время практического применения. Изготовление эластичных и самовосстанавливающихся электродов по-прежнему является сложной, но весьма актуаль-

ной задачей. Одна из наиболее интересных разработок в данном направлении – пружины на основе волокна восстановленного оксида графена, предназначенные для использования в качестве электродов для эластичных и самовосстанавливающихся суперконденсаторов [102]. Пружины из волокна восстановленного оксида графена имеют достаточно большую толщину (295 мкм), чтобы обеспечить возможность точного повторного соединения сломанных электродов. Покрытие волоконных пружин внешней оболочкой из эластичного карбоксилированного ПУ позволяет успешно реализовать концепцию эластичного и самовосстанавливающегося суперконденсаторов. Устройство сохраняет 82.4% емкости после растяжения на 100% и 54.2% емкости после третьего восстановления. Эта работа легла в основу стратегии разработки и производства эластичных и самовосстанавливающихся суперконденсаторов для многофункциональных электронных устройств.

Большие усилия предпринимаются для разработки источников электрической энергии для гибкой электроники, в частности, гибких суперконденсаторов. Одним из самых перспективных электродных материалов для таких устройств считают полимерные композиты с графеном. Так, большое количество работ посвящено созданию гибких суперконденсаторов на основе целлюлозы и ее производных. Волокна целлюлозы имеют пористую структуру и высокую механическую прочность [103]. Пористая структура и гидрофильность волокна способствуют хорошему удержанию различных материалов на его поверхности [104]. В то же время на поверхности целлюлозного волокна присутствует большое количество гидроксильных групп, которые обеспечивают возможность осуществления прочного ковалентного связывания с различными функциональными группами [105]. Целлюлоза – диэлектрик, поэтому ее необходимо использовать в сочетании с высокопроводящими материалами. Помимо того, что целлюлоза способна придать суперконденсаторам на ее основе прочность и гибкость, она может выступать в качестве резервуара для электролита. Внутренняя пористость (капиллярный эффект) и наличие гидроксильных групп на поверхности волокна целлюлозы определяют его высокую гигроскопичность. Благодаря таким особенностям целлюлоза поглощает ионы электролита вместе с жидкой фазой, способствуя хорошему контакту между электродным материалом и электролитом и обеспечивая тем самым идеальный канал для диффузии ионов электролита [106]. Также целлюлоза может поддерживать транспорт ионно-парных активных веществ, эффективно снижать внутреннее сопротивление и сопротивление переносу заряда [107].

В работе [108] предложен простой способ изготовления высокопроизводительного гибкого суперконденсатора с использованием композитной пленки на основе целлюлозы, ПАНИ, восстановленного оксида графена и серебряных нанопроволок. Такой материал позволяет достичь емкости 73.4 Ф/г (1.6 Ф/см²) при скорости разряда 1.1 А/г. Кроме того, суперконденсатор демонстрирует удельную мощность до 468.8 Вт/кг и плотность энергии до 5.1 Вт ч/кг. Гибкость композитной пленки обусловлена связывающим эффектом целлюлозных волокон, а также присутствием в композите серебряных нанопроволок.

Композиционный материал из углеродных нановолокон, допированных азотом, восстановленного оксида графена и бактериальной целлюлозы, предназначенный для изготовления высокопроизводительного механически прочного и гибкого электрода суперконденсатора, был получен в работе [109]. Бактериальная целлюлоза служила поддерживающим субстратом и прекурсором для синтеза нановолокон при карбонизации. Карбонизация позволила получить допированные азотом трехмерные наноструктурированные углеродные композиты и способствовала восстановлению оксида графена. Изготовленный из данного композиционного материала электрод имеет высокую поверхностную емкость (2106 мФ/см² в электролите КОН и 2544 мФ/см² в электролите H₂SO₄), исключительную стабильность (остаточная емкость ~100% после 20000 циклов заряд–разряд) и высокую прочность на разрыв (40.7 МПа).

Для создания гибких устройств накопления энергии нужна простая и масштабируемая стратегия изготовления высокоэффективных механически прочных эластичных электродов. В связи с этим следует выделить работу [107], где в качестве субстрата для изготовления электрода на основе системы Co₃O₄–графен использовали бактериальную целлюлозу. Бактериальная целлюлоза обеспечивала высокую гибкость (изгиб до 180°), высокую прочность на разрыв (63 МПа), хорошую смачиваемость при формировании свободного электрода суперконденсатора. Гибридный электрод Co₃O₄–графен–бактериальная целлюлоза имел большую поверхностную емкость (12.25 Ф/см²) очень высокую гравиметрическую емкость (1274.2 Ф/г) и стабильность (сохранение 96.4% емкости после 20000 циклов заряд–разряд).

В качестве связующего для гибких электродов суперконденсаторов применяется также ПВС. Авторы статьи [110] предложили экологически безопасный, простой, эффективный, недорогой и масштабируемый процесс изготовления гибкого электрода из графеновой бумаги и ПВС. Дисперсия графен–ПВС была приготовлена путем расслоения графита в водном растворе ПВС при

перемешивании в условиях высокой скорости сдвига. Избыток жидкости упаривали, после чего брали обычный бумажный лист, многократно пропитывали его полученной дисперсией и сушили. Электрод из графеновой бумаги для изготовления полностью твердотельного суперконденсатора был пропитан полимерным электролитом, представляющим собой ПВС, смешанный с ионной жидкостью. Конденсатор с такими электродами демонстрировал значительную удельную емкость (222.96 Ф/г), наряду с сохранением ~60% емкости и кулоновским коэффициентом полезного действия (выходом по току) ~100% после 6000 циклов заряд–разряд. Полимерный электролит имел высокую ионную проводимость (4.63×10^{-2} См/м) вместе с широким диапазоном электрохимической стабильности (5.1 В), весьма привлекательным для применения в реальных устройствах. Уникальная нанопористая проводящая сеть взаимопроникающих компонентов из графена и стабилизированного ПВС обеспечила короткие пути диффузии ионов электролита, что значительно улучшило характеристики суперконденсатора.

В качестве полимерной составляющей для графеновых суперконденсаторов также широко используется ПВДФ, который представляет собой термопластичный фторированный полимер с высокой химической стойкостью, термической стабильностью, хорошими механическими свойствами и исключительно высоким сопротивлением старению. Уникальные свойства этого полимера обусловлены его частично кристаллической структурой [111, 112]. Наличие фтора в структуре ПВДФ придает полимеру полярность, высокую окислительную стойкость, а также способность к набуханию в различных электролитах [113]. Для создания композитов графен–ПВДФ чаще всего осуществляют смешение дисперсии графена или оксида графена с раствором ПВДФ в одинаковых или родственных органических растворителях. Определяющим фактором при таком подходе является соотношение графен : ПВДФ. Недостаток ПВДФ приводит к низкой механической прочности, не соответствующей требованиям, предъявляемым к электродному материалу. Избыток ПВДФ ведет к падению электропроводности композита, что негативно сказывается на способности материала к передаче электрического заряда, а, следовательно, и на емкостных характеристиках суперконденсатора.

Нередко помимо графена в композит вводят дополнительные компоненты, потенциально способные улучшить характеристики устройств на основе композита. Примером этого является работа, где для повышения эффективности электродного материала в систему графен–ПВДФ добавляли MnO₂ [114]. Было обнаружено, что со-

держание графена в композитном связующем оказывает значительное влияние на электрохимическую активность электродов и конденсатора в целом. Максимальная удельная емкость суперконденсатора на основе композита MnO_2 –графен–ПВДФ равна 220 Ф/г. Кроме того, суперконденсатор продемонстрировал неплохую стабильность при циклических испытаниях, остаточная удельная емкость составила более 90% от начальной после 1000 циклов заряд–разряд. Улучшенные электрохимические характеристики авторы объясняют пониженным сопротивлением переносу заряда ввиду образования химической связи между графеном и ПВДФ, что обеспечивает эффективный канал переноса электронов с частиц MnO_2 .

В ряде исследований показано, что введение в композиты с графеном углеродных наноматериалов в качестве сонаполнителей способствует предотвращению агломерации и стекинга графеновых частиц в композите и тем самым помогает обеспечить высокую электрическую проводимость и улучшить быстродействие и стабильность электродного материала для суперконденсаторов [115, 116]. В работе [117] были синтезированы наноллисты восстановленного оксида графена, допированного азотом. В результате допирования удельная поверхность наноллистов увеличилась с 450 до 633 м²/г. Далее была приготовлена серия нанокompозитов восстановленного оксида графена, допированного азотом–УНТ. При использовании нанокompозитов восстановленного оксида графена, допированного азотом–УНТ–ПВДФ–технический углерод в качестве анода и катода в симметричной схеме с водным электролитом 1М КОН удалось достичь средней удельной емкости (227 Ф/г при развертке 20 мВ/с), низкого сопротивления материала (0.98 Ом) и высокой стабильности при циклических испытаниях (87% начальной емкости после 10000 циклов заряд–разряд).

ПТФЭ – еще один тип фторполимера, который также широко применяется для изготовления электродов суперконденсаторов. Это обусловлено низкой реакционной способностью и высокой адгезией ПТФЭ к активным компонентам, например, к графену и оксиду графена. В работе [118] проведено сравнение характеристик симметричных суперконденсаторов, где связующими выступали ПТФЭ и ПВДФ с одинаковым содержанием графена (10 мас. %) и водным электролитом 1М NaNO_3 . Электрод с матрицей ПВДФ обладал меньшей пористостью, чем электрод с матрицей ПТФЭ. Конденсаторы испытывали при зарядке до 1.6 В. Удельная емкость у суперконденсаторов на основе ПВДФ составила 104 Ф/г, а у конденсатора на основе ПТФЭ – 116 Ф/г. Показано, что увеличению удельной емкости устройства способствовала высокоразвитая

микропористая структура суперконденсатора с ПТФЭ.

Однако гидрофобность и изолирующие свойства ПТФЭ препятствуют диффузии ионов электролита в микропоры и могут привести к снижению проводимости электрода. При увеличении удельного сопротивления электрода уменьшаются плотность энергии и удельная емкость суперконденсатора [119].

Поливинилпирролидон (ПВП) рассматривают как экологически чистую альтернативу ПВДФ и ПТФЭ. Наиболее важные преимущества использования ПВП в роли связующего для электродов суперконденсатора заключаются в том, что он нетоксичен, растворим в этаноле, подходит для нанесения покрытий методом распыления непосредственно на токосъемник, в качестве которого может выступать, например, алюминиевая фольга. Сравнение ПВП с ПТФЭ или ПВДФ показывает, что объем пор в электродных материалах на основе ПВП значительно больше и, следовательно, доступная для ионов электролита удельная поверхность также больше [120].

По мере роста производства суперконденсаторов увеличивается потребность в вододиспергируемых и экологически чистых полимерных связующих для изготовления графеновых электродов с высокой емкостью, длительным сроком службы и большой гибкостью. В работе [121] исследованы четыре различных связующих в отношении их влияния на структурные и электрохимические характеристики тонкопленочных электродов на основе восстановленного оксида графена. Связующими были ПВДФ, ПТФЭ, коммерческое проводящее и вододиспергируемое связующее Eletrodag (состоящее из ПВП, технического углерода, графита и других добавок) и двухкомпонентное эластомерное связующее на водной основе (карбоксиметилцеллюлоза–бутадиенстирольный каучук). Электрод на основе восстановленного оксида графена со связующим Eletrodag имел наибольшую емкость (103 Ф/г при развертке 10 мВ/с) при низком внутреннем сопротивлении как в водных, так и в органических электролитах. В свою очередь восстановленный оксид графена, связанный эластомерным связующим, показал превосходную стабильность при циклических испытаниях (сохранение емкости 95.1% после 10000 циклов), низкое сопротивление переносу заряда и низкое время релаксации в водном электролите. Также было обнаружено, что связующие с высокой проводимостью и улучшенной совместимостью с электролитом могут облегчать процесс диффузии ионов внутри пористой структуры электродов, что приводит к более качественной частотной характеристике и лучшим емкостным свойствам.

По-прежнему остается проблемой найти материал, который имеет большое количество органических групп для фарадеевских реакций, препятствует стекингу пластин графена, снижению их удельной поверхности и тем самым обеспечивает высокую емкость двойного электрического слоя. Кроме того, материал должен обладать способностью к ковалентному связыванию со слоями графена для обеспечения стабильности композита в циклах заряд–разряд. Наиболее перспективным кандидатом на эту роль являются полимерные точки, поскольку они могут удовлетворить указанным выше требованиям. Обычно полимерные точки представляют собой сшитые полимеры, полученные из линейных полимеров или мономеров [122]. Подобно углеродным или графеновым наноточкам [123] полимерные точки имеют небольшой размер (около 10 нм), содержат большое количество функциональных групп на поверхности и хорошо диспергируются во многих растворителях [124]. Функциональные группы полимерных точек не только способны вступать в обратимые окислительно-восстановительные реакции, внося существенный вклад в общую емкость суперконденсатора за счет высокой псевдоемкости, но также могут ковалентно связывать полимерные точки с графеном [125, 126]. Более того, благодаря нанометровым размерам полимерные точки являются превосходными спейсерами (разделителями слоев) для материалов на основе графена, делающими пространство между графеновыми слоями доступным для ионов электролита. Наконец, полимерные точки могут оказать положительное влияние на морфологию электродных материалов суперконденсатора за счет своего размера и регуляриности роста на поверхности графеновых листов, а также на удельную поверхность за счет предотвращения стекинга графена, что значительно улучшит электрохимические характеристики. Однако работ об использовании полимерных точек в материалах для электродов суперконденсатора пока сравнительно мало, и, по-видимому, необходимо провести еще большое количество фундаментальных исследований в этом направлении, чтобы полимерные точки нашли свое применение в реальном производстве суперконденсаторов.

Более детальную информацию о применении полимерных композитов с графеном для суперконденсаторов можно найти в обзорах [127–130].

“Умные” материалы на основе композитов с графеном и функционализированным графеном

В настоящее время наблюдается очевидный рост интереса к материалам, способным изменять свои физические и химические свойства в ответ на воздействия внешней среды, аналогично живым организмам. Получившие название “ум-

ные/интеллектуальные” материалы, такие системы стали предметом интенсивных исследований, что обусловлено их настраиваемой структурой и контролируемыми в широких пределах функциональными характеристиками. Количество научных работ за последние 10 лет по запросу “stimuli responsive materials” выросло более чем в 2 раза: в 2000–2010 годах насчитывалось около 107 тысяч публикаций, а в 2011–2021 годах – уже 230 тысяч (данные Google Scholar). Путем комбинирования различных полимерных матриц и наполнителей (наноразмерных оксидов металлов, алюмосиликатов, аллотропных форм углерода и т.д.) были получены структуры с желаемым откликом для применения в электронике, технической бионике, энергетике, робототехнике и сенсорике [131–135]. Активно изучается возможность использования “умных” композитов в качестве чувствительных элементов и рабочих тел во многих устройствах: высокочувствительных газовых [136, 137] и механических сенсорах [138–141], электродах суперконденсаторов, аккумуляторах, биотопливных элементах и других электрохимических устройствах [142–145], системах экспресс тестирования, в том числе медицинского назначения [146–148], в качестве рабочих тел демпферов [149], заслонок и исполнительных устройств, в элементах движения простой и мягкой робототехники [150–153], а также в тактильных дисплеях и датчиках [154–156].

Производные графена, такие как оксид графена и другие функционализированные формы графена, ввиду своих уникальных электрофизических, магнитных, механических, оптических и термических свойств, а также высокой биосовместимости являются весьма привлекательными наполнителями для создания “умных” материалов. Благодаря двумерной структуре с толщиной всего в один атом углерода, развитой поверхности и функционализации органическими группами [157] производные графена способны реагировать даже на чрезвычайно малые химические или физические изменения в их окружении [158–160]. Как результат, композиты, наполненные данным классом наноматериалов, способны демонстрировать отклик на широкий спектр внешних воздействий, включая электрические и магнитные поля, тепловое, механическое или оптическое возбуждение.

В зависимости от наполнителя и типа внешнего воздействия “умные” композиционные материалы можно разделить на множество категорий: термо-, фото-, pH-, механо-, магнито-, электрочувствительные композиты и т.д. Например, в работе [161] из двуслойного композита восстановленного оксида графена и сшитого ПДМС был изготовлен мягкий плавающий в воде робот, имитирующий движения рыбы. С помощью инфракрасного лазера исполнительный элемент ди-

станционно локально нагревали, за 3.4 с происходила неравномерная деформация материала, в результате чего робот был способен отклонять свой “хвост” на 1.5 мм для передвижения в воде. В работе [162] был приготовлен трехкомпонентный композит, быстро восстанавливающий свою форму под действием переменного магнитного поля. Для получения композита наночастицы Fe_3O_4 равномерно распределяли на стенках трехмерного каркаса из листов восстановленного оксида графена, модифицированного ацетилацетонатом железа (III), после чего каркас встраивали в полиуретановую матрицу. Для восстановления формы изделия ферромагнитные частицы, иммобилизованные в материале, удаленно нагревали внешним магнитным полем, при этом каркас из графена обеспечивал распределение тепла по композиту, а также увеличивал скорость срабатывания и механическую жесткость всей конструкции.

В другом исследовании сульфированный оксид графена использовали для повышения эффективности катодного процесса в биотопливном элементе [163]. Электрод из сульфированного оксида графена в комбинации с диоксидом титана и ПАНИ имел высокий катодный ток (-0.46 мА), причем сам материал электрода выступал в роли катализатора катодного процесса восстановления кислорода до воды. Следует отметить, что повышение эффективности катодного процесса в биотопливном элементе приводит к увеличению его электрической мощности в целом. Авторы провели сравнение своего электрода с рядом других, в том числе с электродами на основе композитов с функционализированным оксидом графена или платиной, и показали, что биотопливный элемент с катодом из сульфированного оксида графена генерирует наибольшую электрическую мощность.

Материалы на основе графена могут быть использованы не только как компонент катода, но и как компонент анода. Так, в работе [164] представлен анод, выполненный из композита хитозана, восстановленного оксида графена, ферритина и ПАНИ. Биокатализатором в нем служил фермент глюкозооксидаза. Авторы продемонстрировали стабильную генерацию электричества в течение семи дней, причем плотность тока достигала 3.5 мА/см².

Отдельно необходимо отметить применение производных графена в качестве наполнителя для создания “умных” жидкостей. Суспензии, которые в отсутствие внешнего электрического или магнитного поля ведут себя как ньютоновские жидкости, а в присутствии таких полей — как вязкопластичные бингамовские жидкости, являются неотъемлемой частью мира “умных” материалов. Суспензии, приобретающие упругие свойства в

ответ на приложенное электрическое или магнитное поле, называют электрореологическими или магнитореологическими жидкостями соответственно [165–168].

Классические электрореологические жидкости представляют собой суспензии полупроводниковых или легко поляризуемых частиц в жидких диэлектрических средах (силиконовых, минеральных, пищевых маслах и т.д.). Поляризационные процессы, инициированные внешним электрическим полем, приводят к ориентации частиц наполнителя вдоль силовых линий поля и формированию фибриллярных (колончатых) структур, препятствующих течению жидкости. Схематическое изображение принципа работы электрореологических жидкостей приведено на рис. 4. Изменение реологических характеристик (появление предела текучести, многократное возрастание динамической вязкости и т.д.), возникающее в электрореологических жидкостях, называют электрореологическим эффектом. Поляризацию объясняют различными механизмами транспорта носителей заряда, в частности, перемещением электронов, диполей, атомов или дипольными взаимодействиями на межфазных границах. Для оценки электростатической силы, вызванной внешним электрическим полем, на основе механизма электростатической поляризации было предложено множество моделей [169]. В основе идеализированной диэлектрической теории лежит предположение о том, что электрореологические жидкости состоят из твердых сферических монодисперсных частиц, взвешенных в ньютоновской жидкости, причем обе фазы считаются незаряженными и непроводящими. Таким образом, основной причиной появления электростатических сил считается разница между диэлектрическими проницаемостями наполнителя и среды-носителя [170]. В 1992 г. L.C. Davis [171] показал, что в электростатических или низкочастотных полях электрическая проводимость дисперсной фазы также играет существенную роль в возникновении электрореологического эффекта. Им была предложена модель, в которой динамический предел текучести τ_y квадратично зависит от напряженности электрического поля E : $\tau_y \propto E^2$. Такую модель поведения жидкости называют “поляризационной” [172].

На практике сильное электростатическое взаимодействие частиц наполнителя, которое приводит к желаемому повышению предела текучести, зачастую неразрывно связано с высокой проводимостью дисперсной фазы. Если по фибриллярным структурам, построенным наполнителем в электрореологических жидкостях, начинает идти ток, то возникает короткое замыкание, разница потенциалов падает и электрореологический эффект исчезает. Рабочий диапазон

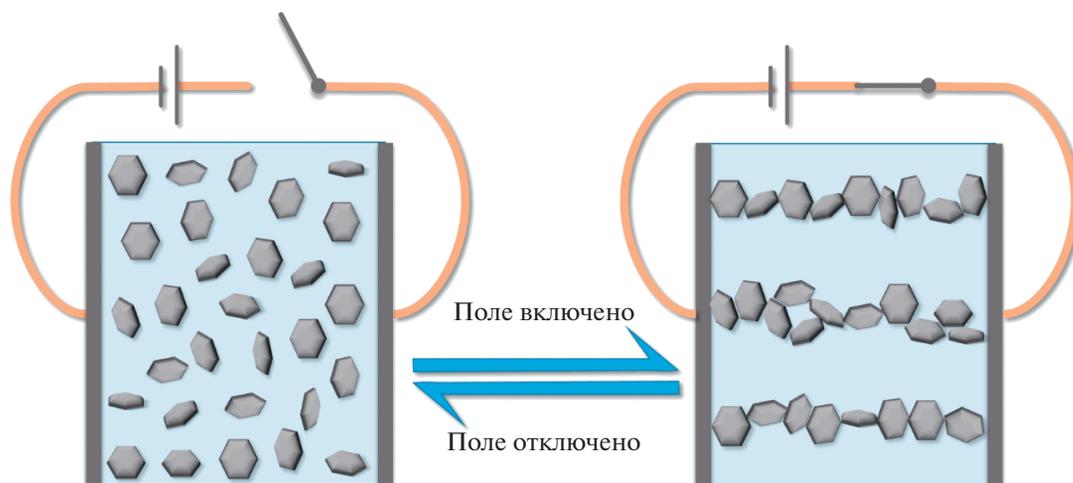


Рис. 4. Схематическое изображение принципа работы электрореологических жидкостей.

напряженностей внешнего электрического поля для той или иной жидкости зависит от электрофизических характеристик дисперсионной среды и наполнителя. Не менее важными являются химическая природа частиц дисперсионной фазы, их морфология, физические и механические характеристики [171, 173–178].

Позже были разработаны жидкости с гигантским электрореологическим откликом [179], у которых зависимость предела текучести от напряженности электрического поля линейная: $\tau_y \propto E$; модель, в которой $\tau_y \propto E^n$, где $n \leq 1.5$ обычно называют моделью “проводимости”. Дисперсионной фазой в разработанной суспензии были наноразмерные сферические частицы $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, покрытые мочевиной (NH_2CONH_2), – частицы ядро-оболочка. Такое строение частиц позволило достичь существенно более высоких пределов текучести, не наблюдаемых ранее в электрореологических жидкостях. Однако для объяснения гигантского электрореологического отклика понадобилась новая теория, в связи с чем был предложен механизм насыщенной поляризации. За счет оболочки из тонких поверхностных слоев молекул с высоким дипольным моментом под действием внешнего электрического поля в зоне контакта между частицами возникают сильные дипольные взаимодействия. Кроме того, между частицами наполнителя и молекулами дисперсионной среды происходит образование водородных связей [50]. Таким образом, формирование электрореологического эффекта обусловлено дипольным взаимодействием, поляризацией зарядов на частицах и проводимостью частиц, разницей диэлектрических проницаемостей компонентов, возникновением водородных связей между частицами и средой, а также эффектами смачиваемости частиц [180–182].

Благодаря быстрому (происходящему за миллисекунды) обратимому и воспроизводимому переходу из жидкого состояния в упругое под действием электрического поля электрореологические жидкости на основе производных графена могут найти широкое применение во многих промышленных и исследовательских устройствах. В настоящее время “умные” жидкости являются популярным рабочим телом в демпферах [183, 184], исполнительных устройствах [185], тактильных дисплеях [155, 156], микрофлюидике [186, 187], элементах сцепления и тормоза [188], в мягкой робототехнике [189, 190].

Графен и функционализированный графен в электрореологических жидкостях

На сегодняшний день, исследовано множество видов дисперсионных фаз для электрореологических жидкостей: оксиды металлов [191], алюмосиликаты [192], углеродные материалы [193], органические вещества и полимеры [194–196]. Большое внимание уделено проводящим полимерам, таким как ПАНИ [197, 198], полипиррол [199], поли-*nara*-фенилен [176], полииндол [200], политиофен (например, поли(3,4-этилендиокситиофен)) [201] и их производным, обладающим π -сопряженной системой и электропроводящей природой [202]. Последние два десятилетия особо популярными электрореологическими наполнителями являются разнообразные комбинации всех перечисленных выше веществ – частицы из неорганических и органических композиционных материалов [203, 204]. Поскольку гигантский электрореологический отклик наблюдается на системах, наполненных частицами со структурой ядро-оболочка, композиты на основе функционализированного графена могут привлечь широкий интерес различных исследовательских групп.

Производные графена могут выступать как основа (ядро) [205, 206], и как наносимое покрытие (оболочка) [207–209]. Далее мы более подробно рассмотрим эту группу углеродных наполнителей.

В графите sp^2 -гибридизованные атомы углерода графеновой решетки формируют делокализованную систему π -связей, вследствие чего электроны могут свободно перемещаться вдоль слоя, наделяя графен (единичный лист графита) высокой электропроводностью. Проводящая природа делает графен в чистом виде непригодным в качестве наполнителя для электрореологической жидкости. Однако окисление графита, например, методом Хаммерса, позволяет получать самую распространенную форму функционализованного графена — оксид графена [210–212]. В результате окисления графеновой плоскости сопряженная структура π -связей разрушается, что приводит к появлению запрещенной зоны шириной до 5 эВ и снижению проводимости оксида графена [213]. W.L. Zhang с соавторами [214] показали, что плотность и электрическая проводимость оксида графена в данном случае может составлять 1.78 г/см^3 и $6.02 \times 10^{-8} \text{ См/м}$ соответственно. Кроме того, кислородсодержащие группы на поверхности оксида графена придают ему большую поляризуемость, что уже позволяет использовать такую форму функционализованного графена в качестве наполнителя для электрореологических систем [215, 216]. Суспензия оксида графена в силиконовом масле (ПДМС) с концентрацией наполнителя 5 мас. % (2.77 об. %) демонстрирует слабый электрореологический эффект (около 30 Па при 2.5 кВ/мм), что предположительно связано с гибкостью листов оксида графена и сформированных ими в поле колончатых структур. Изменение способов окисления, диспергации или концентрации оксида графена в жидком диэлектрике приводит к усилению электрореологического эффекта [209, 210].

Поскольку оксид графена и функционализированный графен имеют большое количество кислородсодержащих и других реакционноспособных групп, они обладают хорошей диспергируемостью и седиментационной устойчивостью в воде и в органических растворителях, а также высокой химической активностью. Последнее свойство, с одной стороны, позволяет дополнительно модифицировать функционализированный графен органическими молекулами, а с другой, — получать на их основе частицы неорганических и полимерных композитов с заданной морфологией и большим электрореологическим откликом. Например, M. P'cikova с соавторами [217] прививали на поверхность оксида графена функциональные группы сульфобетаина (ОГ-СБ), карбоксибетаина (ОГ-КБ) и сложного эфира

карбоксибетаина (ОГ-ЭКБ). Полученными частицами функционализированного графена наполняли ПДМС и исследовали электрореологические характеристики суспензий (с содержанием функционализированного графита 5 мас. %). Суспензии ОГ-ЭКБ проявляли наиболее высокий предел текучести (97 Па при напряженности внешнего электрического поля 3 кВ/мм); для оксида графена, ОГ-СБ и ОГ-КБ предел текучести составил 40, 63 и 78 соответственно. Диэлектрическая спектроскопия показала, что суспензия ОГ-ЭКБ имела также наиболее высокую диэлектрическую проницаемость и наименьшее время релаксации среди всех образцов, включая немодифицированный оксид графена.

Широкое распространение получили неорганические композитные частицы, которые используют преимущества высокого характеристического отношения и хороших механических и электрофизических свойств функционализованного графена. Y. Dong с коллегами [218] изготовили многослойные анизотричные частицы на основе проводящих листов графена, каждый из которых был покрыт слоистым двойным гидроксидом Mg и Al. Это позволило получить хорошо изолированную частицу с высокой диэлектрической проницаемостью для наполнения электрореологической жидкости. Суспензия с концентрацией пластинчатого композита 10 мас. % в отсутствие поля демонстрировала динамический предел текучести в 68 Па, а под действием внешнего электрического поля 2 кВ/мм — около 980 Па, что в 14 раз выше исходного значения. В работе [219] сообщили о создании “умной” жидкости, наполненной неорганическим композитом $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ —оксид графена в концентрации 25 об. %, которая имела отклик на электрическое и магнитное поле одновременно. Однако пределы текучести под воздействием внешнего электрического поля в 3 кВ/мм и магнитного поля 0.2 Тл составили всего 21.3 Па.

Рассматривая полимерные нанокompозиты оксида графена, в первую очередь стоит отметить, что существуют различные способы их получения: физическая адсорбция полимера на оксид графена, полимеризация мономера в растворе в присутствии оксида графена (in situ), эмульсионная полимеризация Пикеринга с использованием листов графена в качестве твердой стабилизирующей оболочки и другие. Присутствие кислородсодержащих групп приводит к формированию отрицательного заряда на оксиде графена, что позволяет катионам мономера полимеризоваться на его поверхности и образовывать покрытие благодаря электростатическому взаимодействию. В частности, это может происходить с помощью π - π -стэкинга между бензольными кольцами полимера и графенового листа. Кроме того, гидроксильные группы листа оксида графена перед по-

крытием полимером можно подвергнуть, например, силанизации для последующей прививки соответствующих функциональных групп.

На сегодняшний день исследовано множество нанокompозитов функционализированного оксида графена с проводящими полимерами [220, 221]. Некоторые композиционные наполнители могут сочетать в себе преимущества контролируемой проводимости полимера с диэлектрической свойственностью и высокой седиментационной устойчивостью оксида графена. Для разработки эффективных дисперсных фаз электрореологических жидкостей широко применяют композиты ПАНИ [175, 222, 223].

Обстоятельную работу провела группа J. Yin [224], которая изготовила анизометричные частицы наполнителя ядро–оболочка четырех типов: частицы оксид графена–ПАНИ, представляющие собой оксид графена с синтезированным на его поверхности ПАНИ, обработанный аммиаком; частицы восстановленного оксида графена с ПАНИ, представляющие собой восстановленный оксид графена, также покрытый ПАНИ и обработанный гидразином для восстановления оксида графена; частицы чистого ПАНИ, обработанные гидразином по той же схеме, что и образец восстановленный оксид графена–ПАНИ, и частицы ПАНИ, обработанные аммиаком по схеме для образца оксид графена–ПАНИ. Частицы каждого типа вводили в ПДМС (в концентрации 5 об. %), и исследовали свойства приготовленных суспензий. Несмотря на то, что пластинки нанокompозитов восстановленный оксид графена–ПАНИ и оксид графена–ПАНИ имеют одинаковую морфологию и свойства оболочки, оказалось, что ядро из проводящего восстановленного оксида графена обеспечивает большие интенсивность и скорость межфазной поляризации наполнителя, чем ядро из непроводящего оксида графена. Электрореологические испытания суспензий в постоянном внешнем электрическом поле показали, что электрореологический эффект у обоих композитов значительно выше, чем у частиц ПАНИ, подготовленных перечисленными способами. Однако при воздействии переменных электрических полей электрореологический эффект суспензии оксид графена–ПАНИ понижается и становится близким к таковому у образцов, наполненных частицами чистого ПАНИ, тогда как у суспензии восстановленный оксид графена–ПАНИ эффект еще больше увеличивается. Методами диэлектрического анализа и оптической микроскопии было установлено, что в усилении электрореологического эффекта нанокompозита оксид графена–ПАНИ главную роль играет анизотропия, а для образца с ядром из восстановленного оксида графена важное значение имеют и анизотропная морфология, и усиленная поляризация за счет высокой проводимости ядра. Таким

образом показано, что анизометричные нанокompозиты ядро–оболочка на основе восстановленного оксида графена обладают высоким электрореологическим откликом на постоянное и переменное внешнее электрическое поле. Этот результат может служить ориентиром при разработке высокоэффективных электрореологических наполнителей для практических инженерных приложений, сочетающих преимущества проводящего ядра из внешнего электрического поля и оболочек из проводящих полимеров. Однако проводимость таких наполнителей может быть довольно высока, что ограничивает рабочий диапазон напряженностей внешнего электрического поля для их суспензий.

Помимо ПАНИ исследованы некоторые сополимеры на основе анилина и производные ПАНИ. Например, в работе [225] был получен нанокompозит оксида графена и N-замещенного ионного сополимера на основе анилина. По сравнению с ПАНИ данный нанокompозит обладает более низкой проводимостью вследствие нарушения электронного сопряжения в основной цепи, что важно для применения в качестве наполнителя электрореологических жидкостей материалов, так как позволяет избежать короткого замыкания при исследовании в полях высокого напряжения. При напряженности поля 5 кВ/мм динамический предел текучести суспензии на основе 10 мас. % нанокompозита составил 700 Па (при 3 кВ/мм около 200 Па), что делает возможным применение суспензии, например в демпферах.

В работе K. Zhang [226] оксид графена функционализировали *para*-фенилендиамином, а затем методом межфазной полимеризации на продукт прививали ПАНИ. Получившиеся частицы нанокompозита (оксид графена–*para*-фенилендиамин)–ПАНИ имели анизометричную форму с щупальцеподобными образованиями из ПАНИ, которую авторы назвали “медузообразной”. Суспензия нанокompозита имела лучшую седиментационную устойчивость по сравнению с суспензией волокон ПАНИ (за 96 ч наблюдения коэффициент седиментационной устойчивости составил 85 и 54% соответственно). Однако предел текучести суспензии нанокompозита с концентрацией 5.7 мас. % (8 об. %) при напряженности поля 3 кВ/мм составил менее 27 Па, что является низким показателем с точки зрения практического применения в крупноразмерных устройствах, но подходит для микрофлюидики.

Частицы функционализированного графена, покрытые непроводящими полимерами, вызывают не меньший интерес исследователей [227, 228]. В исследовании M. Zygo с соавторами [229] на поверхности оксида графена методом поверхностно-инициированной радикальной полимеризации с переносом атома были выращены по-

лиметилметакрилаты различного строения с контролируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением. Использование контролируемой радикальной полимеризации позволило одновременно восстановить оксид графена до степени, подходящей для электрореологических систем. Оксид графена был модифицирован поли-*n*-бутилметакрилатом (ПБМА), полиглицидилметакрилатом, поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилатом и ПММА. Как показали электрореологические испытания, предел текучести суспензий (с концентрацией 5 мас. %) возрастал в ряду чистый оксид графена < ПММА < ПБМА < полиглицидилметакрилат < поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилат, составляя 40, 68, 79, 110 и 200 Па при внешнем электрическом поле 2.5 кВ/мм, что соответствует модели “проводимости”. Было установлено, что помимо регулируемого восстановления оксида графена при его модификации можно контролировать проводимость всего композита, а дипольный момент боковых групп привитых полимерных цепей играет важную роль в электрореологическом отклике системы. Совместимость функционализованного графена с ПДМС была изучена путем измерения краевого угла смачивания и вязкости в режиме устойчивого сдвига, а также седиментационным анализом. Все методы продемонстрировали одну и ту же тенденцию, подтверждающую лучшую совместимость композиции оксид графена–поли(2-триметилсилилоксиэтил)метакрилат, обусловленную сходством его структуры с дисперсионной средой на основе силикона. Совместимость обеспечила высокую диспергируемость частиц функционализованного графена в ПДМС, а также улучшила перераспределение тепла в суспензии. Было обнаружено, что композит также обладал чувствительностью к видимому свету с длиной волны 627 нм (интенсивность источника 6 мВт); он мог обратимо “пластифицировать” окружающую полимерную матрицу, давая усадку на 7, 9, 11, 19 и 30 мкм соответственно, что очень многообещающе и не наблюдалось ранее в системах на основе ПДМС при аналогичных условиях тестирования. Данное исследование подтвердило, что модификация графена позволяет адаптировать его поверхность для достижения наилучшей совместимости со средой-носителем и получения желаемых конечных свойств электрореологической жидкости, при этом благодаря особой природе графена можно получить дополнительные функциональные возможности композита.

Диэлектрические свойства наполнителя играют определяющую роль в эффективности электрореологической жидкости. Материал наполнителя должен обладать низкой электропроводностью (желательно ниже 10^{-8} См/м для предотвращения электрического пробоя). Формированию ста-

бильной структуры фибрилл под действием электрического поля способствует большая величина поляризации и малое время поляризации. Тем не менее в некоторых случаях при большой величине поляризации малое время поляризации не приводит к высокому электрореологическому эффекту. Следовательно, анализ таких параметров, как величина и время поляризации, диэлектрические проводимость и проницаемость не всегда позволяет предсказать эффективность электрореологической жидкости, поэтому необходимо учитывать влияние других факторов, таких как морфология, размер и характеристики поверхности частиц.

Таким образом, наполнитель на основе функционализованного графена для высокоэффективной электрореологической жидкости с высокой седиментационной стабильностью должен удовлетворять следующим требованиям: частицы наполнителя должны обладать высоким характеристическим отношением (пластины, волокна, трубки, асимметричные частицы неправильной формы); они должны иметь малые размеры, низкую плотность (близкую к плотности дисперсионной среды), высокоразвитую шероховатую поверхность и агрегативную устойчивость. Высокая концентрация наполнителя может способствовать повышению электрореологического отклика и седиментационной стабильности, однако увеличивает вязкость суспензии в отсутствие внешнего электрического поля, что не всегда допустимо.

Несмотря на достигнутые успехи в разработке “умных” жидкостей на основе композитов, наполненных функционализированным графеном, в этой области все еще существуют трудности и вызовы. Было продемонстрировано, что оксид графена можно эффективно применять в качестве основы для формирования электрореологической жидкости с низкими концентрациями наполнителя [214, 230]. Однако оксид графена характеризуется высокой нестабильностью кислотосодержащих групп, состав которых может изменяться в широких пределах при воздействии незначительного нагревания, основных и кислотных сред и т.д. Это неизбежно вызывает нежелательное увеличение электропроводности оксида графена и снижение электрореологического отклика системы [180, 231]. Чтобы преодолеть указанные недостатки, можно использовать более стабильные производные графена, такие как фторированный графен [232], а также проводить интенсивную функционализацию оксида графена более стабильными и поляризуемыми сульфогэфирными и нитратными группами. С этой целью также изучают возможности модификации оксида графена и других производных графена различными олигомерами и полимерами, такими как ПАНИ, ПММА, ПДМС и другие [135, 153, 221].

По-прежнему не до конца ясна взаимосвязь структуры и свойств композиционных материалов, понимание которой необходимо для создания наполнителей со сложной структурой (многослойной, ядро–оболочка, трехмерной и т.д.), четко контролируемым откликом или мультисенсивностью. Следовательно, разработка новых способов получения и функционализации графена открывает перспективы для создания эффективных электрореологических жидкостей, способных реагировать на множественные стимулы одновременно, для повышения гибкости управления, функциональности и надежности устройств на их основе.

Применение полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном в других областях

Композиты графен–полимер могут использоваться как материалы с антибактериальными свойствами. Для этого был разработан целый спектр нанокомпозитов на основе графена и полимерных матриц, среди которых ПВС [233], полиэтиленмин [234], полимолочная кислота [235], хитозан [236], поли-*L*-лизин [237] и поли-*N*-винилкарбазол [238] и другие. Нанокомпозиты для дезинфекции, обладающие повышенной антимикробной активностью, были также изготовлены на основе полимеров, наполненных функционализированными графеновыми материалами [239]. Композитная пленка оксид графена–поли-*N*-винилкарбазол показала исключительную токсичность для бактерий и очень низкую цитотоксичность для клеток млекопитающих [240]. Также были синтезированы композиты графен–хитозан [241] и оксид графена–полигуанидин [242], которые имели высокую антимикробную активность. Подробные сведения о свойствах и применениях антибактериальных композитов графен–полимер представлены в обзоре [243].

Наряду с разработкой антимикробных композитов все более актуальной задачей становится снижение влияния электромагнитного излучения, что связано с распространением и миниатюризацией различных, в том числе носимых, электронных устройств. Целью разработки материалов для экранирования электромагнитных помех является достижение совместимости различных активных компонентов элементной базы электронных устройств. Полимерные композиты с графеном были предложены в качестве замены материалов для защиты от электромагнитных помех на основе металлов из-за их низкой стоимости, устойчивости к коррозии, легкости, универсальности и простоте обработки, а также широкой полосе пропускания. Композиты с графеном можно применять в качестве покрытия или даже дополнительно встраивать в армированную во-

локном полимерную композитную систему [244]. Можно ожидать, что композиты для защиты от электромагнитных помех на основе графена заменят металлические материалы в портативных устройствах [245], системах защиты от ударов молнии [246], системах радиолокационного обеспечения [247].

Наземные, водные и воздушные транспортные средства все больше полагаются на электронные средства связи и управления. Распространение электронного оборудования, несомненно, приведет к увеличению разнообразия материалов для защиты от электромагнитных помех. Универсальность углеродных композитов позволяет создавать новую структуру, морфологию и дизайн таких материалов. Сюда входят пены на основе графена [248–251], которые могут иметь высокую эффективность поглощения при меньшем весе благодаря пористой структуре и возникающих в такой структуре множественных отражений. Использование композитов, наполненных графеном, открывает возможность для обеспечения гораздо более широкого диапазона электромагнитной совместимости [252].

Интенсивный прогресс информационных технологий увеличивает потребность в разработке материалов для поглощения микроволн, отвечающих общему набору требований: тонкий, легкий и прочный [253]. В последние несколько лет графен рассматривают как один из наиболее перспективных материалов для поглощения микроволн ввиду его уникальных свойств. Поскольку в характеристиках таких материалов ключевую роль играет структура поглотителя, попытки создать эффективные поглотители микроволнового излучения привели к созданию трехмерных структур из графена – аэрогелей. Аэрогели характеризуются высокой пористостью, большой удельной поверхностью, отличными механическими свойствами, а также возможностью обратимой деформации, малым весом и устойчивостью к агрегации графеновых листов. Например, композиты в виде аэрогеля из графеновых нанопластин и вспененного поликарбоната продемонстрировали эффективность защиты от электромагнитных помех до 39 дБ см³/г [254]. Несмотря на то, что оксид графена можно легко диспергировать в различных полимерных матрицах, а композиты на его основе обладают сильным поглощением, некоторые полимеры имеют довольно низкую собственную эффективность микроволнового поглощения. Полипиррол представляет большой интерес для поглощения микроволн благодаря его легкости, высокой электропроводности и хорошим физико-химическим свойствам [255]. Аэрогель на основе графена и наностержней полипиррола был изготовлен путем одностадийного восстановления этилендиамина и процесса самосборки [256]. Наностержни

полипиррола уменьшают агрегацию графеновых листов, повышают механическую прочность аэрогелей и увеличивают эффективность поглощения микроволн, регулируя диэлектрическую проницаемость аэрогеля. Коэффициент поглощения микроволн у такого материала составил –51.12 дБ на частоте 6.4 ГГц, а эффективная полоса поглощения – 5.88 ГГц при толщине 3 мм. В работе [257] полидофамин служит восстанавливающим агентом и источником азота для допирования графена, а азот в свою очередь вызывает поляризацию графеновых пен при поглощении микроволн. Также была изготовлена серия аэрогелей на основе композита восстановленный оксид графена–целлюлозные нановолокна. Это было сделано с помощью простого подхода, который заключался в смешении компонентов с помощью шаровой мельницы, химическом восстановлении оксида графена и последующей лиофильной сушке образца [258]. Регулируя соотношение восстановленный оксид графена : нановолокна целлюлозы и микроструктуру получаемых аэрогелей, удалось добиться величины поглощения –40.64 дБ и эффективной полосы поглощения 7.72 ГГц при толщине 2.5 мм.

Композиты графен–полимер также являются перспективными материалами для применения в других областях, таких как антикоррозионные покрытия, очистка воды, аддитивные технологии, барьерные материалы. Свойства таких материалов и подходы их к созданию подробно рассмотрены в обзорах [259–263].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре обобщены достижения последнего десятилетия по разработке полимерных композитов с графеном и функционализированным графеном. В частности, рассмотрены новые методы формирования подобных материалов, подходы к улучшению взаимодействия полимерной матрицы и наполнителя, методы распределения наполнителя в матрице, способы придания таким материалам новых эксплуатационных свойств. Наличие функциональных групп на графеновой плоскости позволяет осуществлять ковалентное связывание графеновых частиц с полимерной матрицей, усиливая тем самым адгезию между ними и полимером, расширять набор подходов к введению наполнителя в полимер, изменять электрофизические свойства композитов, придавать материалу способность к участию в обратимых окислительно-восстановительных реакциях.

Несмотря на большие успехи в области создания полимерных композитов, все еще остается ряд проблем, которые необходимо решить. В-первых, существует необходимость разработки подходов к предотвращению агрегации графеновых частиц в матрице, поскольку их вклад в ха-

рактеристики композитов максимален при однородном распределении частиц в монослойной форме. Во-вторых, нужно уделить внимание изучению фундаментальных аспектов формирования заданной морфологии композитов, научиться управлять этими процессами, что необходимо для разработки материалов со сложной структурой (многослойная, ядро–оболочка, трехмерная и т.д.). В-третьих, следует развивать и разрабатывать новые методы синтеза функционализированных графенов, а также оптимизировать подходы к их введению в полимерную матрицу. Успешное решение перечисленных проблем позволит получить новый класс композитов, способных повысить гибкость управления, функциональность и надежность устройств на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 20-13-50455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brodie B.S.* // Philos. Trans. R. Soc. London. 1859. V. 149. P. 249.
2. *Hummers W.S., Offeman R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 6. P. 1339.
3. *Kovtyukhova N.I.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 3. P. 771.
4. *Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 8. P. 4806.
5. *Chandra S., Sahu S., Pramanik P.* // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 167. № 3. P. 133.
6. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Yu., Baidakov M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P.* // Nanomaterials. 2021. V. 11. № 4. P. 915.
7. *Pei S., Zhao J., Du J., Ren W., Cheng H.M.* // Carbon. 2010. V. 48. № 15. P. 4466.
8. *Shin H.J., Kim K.K., Benayad A., Yoon S.M., Park H.K., Jung I.S., Jin M.H., Jeong H.K., Kim J.M., Choi J.Y., Lee Y.H.* // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № 12. P. 1987.
9. *Moon I.K., Lee J., Ruoff R.S., Lee H.* // Nat. Commun. 2010. V. 1. № 1. P. 73.
10. *Gudkov M.V., Bazhenov S.L., Bekhli L.S., Mel'nikov V.P.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 5. P. 860.
11. *Gudkov M.V., Gorenberg A.Y., Shchegolikhin A.N., Shashkin D.P., Mel'nikov V.P.* // Dokl. Phys. Chem. 2018. V. 478. № 1. P. 11.
12. *Wu Z.-S., Ren W., Gao L., Liu B., Jiang C., Cheng H.M.* // Carbon. 2009. V. 47. № 2. P. 493.
13. *McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 18. P. 4396.
14. *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Nguyen S.B.T., Ruoff R.S.* // Carbon. 2007. V. 45. № 7. P. 1558.

15. *Pei S., Cheng H.-M.* // Carbon. 2012. V. 50. № 9. P. 3210.
16. *Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S.K., Colombo L., Ruoff R.S.* // Science. 2009. V. 324. № 5932. P. 1312.
17. *Bae S., Kim H., Lee Y., Xu X., Park J.S., Zheng Y., Balakrishnan J., Lei T., Kim H.R., Song Y.I., Kim Y.-J., Kim K.S., Özyilmaz B., Ahn J.-H., Hong B.H., Iijima S.* // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. № 8. P. 574.
18. *Emtsev K.V., Bostwick A., Horn K., Jobst J., Kellogg G.L., Ley L., McChesney J.L., Ohta T., Reshanov S.A., Röhrl J., Rotenberg E., Schmid A.K., Waldmann D., Weber H.B., Seyller T.* // Nat. Mater. 2009. V. 8. № 3. P. 203.
19. *Terai M., Hasegawa N., Okusawa M., Otani S., Oshima C.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 130–132. P. 876.
20. *Coraux J., N'Diaye A.T., Busse C., Michely T.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 2. P. 565.
21. *Sutter P.W., Flege J.I., Sutter E.A.* // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 5. P. 406.
22. *Hu K., Kulkarni D.D., Choi I., Tsukruk V.V.* // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. № 11. P. 1934.
23. *Cai W., Piner R.D., Stadermann F.J., Park S., Shai-bat M.A., Ishii Y., Yang D., Velamakanni A., An S.J., Stoller M., An J., Chen D., Ruoff R.S.* // Science. 2008. V. 321. № 5897. P. 1815.
24. *Sturla J., Luxa J., Pumera M., Sofer Z.* // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. № 23. P. 5992.
25. *Dasari B.L., Nouri J.M., Brabazon D., Naher S.* // Energy. 2017. V. 140. P. 766.
26. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.E., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
27. *Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2005. V. 102. № 30. P. 10451.
28. *Hu K., Gupta M.K., Kulkarni D.D., Tsukruk V.V.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 16. P. 2301.
29. *Britnell L., Ribeiro R.M., Eckmann A., Jalil R., Belle B.D., Mishchenko A., Kim Y.-J., Gorbachev R.V., Georgiou T., Morozov S.V., Grigorenko A.N., Geim A.K., Casiraghi C., Castro Neto A.H., Novoselov K.S.* // Science. 2013. V. 340. № 6138. P. 1311.
30. *Kim K.S., Zhao Y., Jang H., Lee S.Y., Kim J.M., Kim K.S., Hong B.H.* // Nature. 2009. V. 457. № 7230. P. 706.
31. *Rabchinskii M.K., Varezchnikov A.S., Sysoev V.V., Solomatina M.A., Ryzhkov S.A., Baidakova M.V., Stolyarova D.Yu., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Lobanova E.Yu., Gudkov M.V., Smirnov D.A., Kislenco V.A., Pavlov S.V., Kislenco S.A., Struchkov N.S., Bobrinetskiy I.I., Emelianov A.V., Liang P., Liu Z., Brunkov P.N.* // Carbon. 2021. V. 172. P. 236.
32. *Tetsuka H., Asahi R., Nagoya A., Okamoto K., Tajima I., Ohta R., Okamoto A.* // Adv. Mater. 2012. V. 24. № 39. P. 5333.
33. *El-Kady M.F., Kaner R.B.* // Nat. Commun. 2013. V. 4. № 1. P. 1475.
34. *Brennan B., Spencer S.J., Belsey N.A., Faris T., Cronin H., Silva S.R.P., Sainsbury T., Gilmore I.S., Stoeva Z., Pollard A.J.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 403. P. 403.
35. *Smith A.D., Elgammal K., Niklaus F., Delin A., Fischer A.C., Vaziri S., Forsberg F., Råsander M., Hugosson H., Bergqvist L., Schröder S., Kataria S., Östling M., Lemme M.C.* // Nanoscale. 2015. V. 7. № 45. P. 19099.
36. *Samori P., Kinloch I.A., Feng X., Palermo V.* // 2D Mater. 2015. V. 2. № 3. P. 030205.
37. *Si W., Wu X., Zhou J., Guo F., Zhuo S., Cui H., Xing W.* // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. № 1. P. 247.
38. *Shan H., Xiong D., Li X., Sun Y., Yan B., Li D., Lawes S., Cui Y., Sun X.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 364. P. 651.
39. *Xue Y., Zhu L., Chen H., Qu J., Dai L.* // Carbon. 2015. V. 92. P. 305.
40. *Robinson J.T., Zalalutdinov M., Baldwin J.W., Snow E.S., Wei Z., Sheehan P., Houston B.H.* // Nano Lett. 2008. V. 8. № 10. P. 3441.
41. *Lin S., Lu Y., Xu J., Feng S., Li J.* // Nano Energy. 2017. V. 40. P. 122.
42. *Torrisi F., Carey T.* // Nano Today. 2018. V. 23. P. 73.
43. *Bondavalli P.* // Graphene and Related Nanomaterials. Amsterdam: Elsevier, 2018. P. 157.
44. *Oh H., Kim Y., Kim J.* // Org. Electron. 2020. V. 85. P. 105877.
45. *Grunlan J.C., Mehrabi A.R., Bannon M.V., Bahr J.L.* // Adv. Mater. 2004. V. 16. № 2. P. 150.
46. *Pang H., Chen T., Zhang G., Zeng B., Li Z.M.* // Mater. Lett. 2010. V. 64. № 20. P. 2226.
47. *Du J., Zhao L., Zeng Y., Zhang L., Li F., Liu P., Liu C.* // Carbon. 2011. V. 49. № 4. P. 1094.
48. *Li M., Gao C., Hu H., Zhao Z.* // Carbon. 2013. V. 65. P. 371.
49. *Ha J.-H., Hong S.-K., Ryu J.-K., Bae J., Park S.-H.* // Polymers (Basel). 2019. V. 11. № 12. P. 2101.
50. *Alam A., Meng Q., Shi G., Arabi S., Ma J., Zhao N., Kuan H.C.* // Compos. Sci. Technol. 2016. V. 127. P. 119.
51. *Liu X., Zou Q., Wang T., Zhang L.* // Nano. 2018. V. 13. № 3. P. 1850033.
52. *Wang L., Wei X., Wang G., Zhao S., Cui J., Gao A., Zhang G., Yan Y.* // Compos. B. 2020. V. 185. P. 107775.
53. *Gudkov M.V., Melnikov V.P.* // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2016. P. 244.
54. *Gudkov M.V., Ryvkina N.G., Gorenberg A.Ya., Melnikov V.P.* // Dokl. Phys. Chem. 2016. V. 466. № 1. P. 1.
55. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Gorenberg A.Ya., Rabchinskii M.K., Smirnov D.A., Shapetina M.A., Gurinovich T.D., Goncharuk G.P., Kirilenko D.A., Bazhenov S.L., Melnikov V.P.* // ACS Omega. 2020. V. 5. № 39. P. 25148.
56. *Gao A., Zhao F., Wang F., Zhang G., Zhao S., Cui J., Yan Y.* // Compos. A. 2019. V. 122. P. 1.
57. *Agarwal G., Kumar N., Srivastava A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 118. P. 111518.
58. *Magaz A., Li X., Gough J.E., Blaker J.J.* // Mater. Sci. Eng. C. 2021. V. 119. P. 111632.
59. *Wu Q., Xu Y., Yao Z., Liu A., Shi G.* // ACS Nano. 2010. V. 4. № 4. P. 1963.
60. *Zhang H.B., Zheng W.G., Yan Q., Yang Y., Wang J.W., Lu Z.H., Ji G.Y., Yu Z.Z.* // Polymer (Guildf). 2010. V. 51. № 5. P. 1191.

61. Zhao S., Chang H., Chen S., Cui J., Yan Y. // Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 300.
62. Zhang X., Zheng J., Ma Z. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 538. P. 012001.
63. Wang J., Jin X., Li C., Wang W., Wu H., Guo S. // Chem. Eng. J. 2019. V. 370. P. 831.
64. Laftah W.A., Hashim S., Ibrahim A.N. // Polym. Plast. Technol. Eng. 2011. V. 50. № 14. P. 1475.
65. Boiko Y.M., Marikhin V.A., Myasnikova L.P., Radovanova E.I. // Colloid Polym. Sci. 2018. V. 296. № 10. P. 1651.
66. Boiko Y.M., Marikhin V.A., Moskalyuk O.A., Myasnikova L.P., Tsobkallo E.S. // Tech. Phys. Lett. 2019. V. 45. № 7. P. 707.
67. Boiko Y.M., Marikhin V.A., Moskalyuk O.A., Myasnikova L.P. // Phys. Solid State. 2020. V. 62. № 4. P. 676.
68. Yousefi N., Gudarzi M.M., Zheng Q., Lin X., Shen X., Jia J., Sharif F., Kim J.K. // Compos. A. 2013. V. 49. P. 42.
69. Zhang W., Zuo H., Zhang X., Wang J., Guo L., Peng X. // Polymers (Basel). 2018. V. 10. № 7. P. 700.
70. Ahmad S.R., Xue C., Young R.J. // Mater. Sci. Eng. B. 2017. V. 216. P. 2.
71. Li Y., Wang S., Wang Q., Xing M. // Compos. B. 2018. V. 133. P. 35.
72. Wei L., Ma J., Zhang W., Bai S.L., Ren Y., Zhang L., Wu Y., Qin J. // Carbon. 2021. V. 181. P. 212.
73. Yu Z., Wu S., Li C., Xiao Y., Zheng L., Liu J., Zhang B. // Compos. A. 2021. V. 145. P. 106387.
74. Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 90. P. 75.
75. Kumar A., Sharma K., Dixit A.R. // Carbon Lett. 2021. V. 31. № 2. P. 149.
76. Luo C., Shi C., Yu C., Fu Q., Pan C. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. № 10. P. 7203.
77. Hashemi R., Weng G.J. // Carbon. 2016. V. 96. P. 474.
78. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Kabachkov E.N., Baskakova Y.V., Dremova N.N., Koplak O.V., Lobach A.S., Parkhomenko Yu.N., Kazakov V.A., Tameev A.R., Michtchenko A. // Langmuir. 2020. V. 36. № 30. P. 8680.
79. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lobach A.S., Kabachkov E.N., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Shulga N.Y., Nefedkin S.I., Kumar Y., Michtchenko A. // J. Alloys Compd. 2018. V. 730. P. 88.
80. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Lyskov N.V., Dremova N.N., Shul'ga Y.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 10. P. 1966.
81. Xia J., Chen F., Li J., Tao N. // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. № 8. P. 505.
82. Dey R.S., Hjuler H.A., Chi Q. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 12. P. 6324.
83. Ji L., Meduri P., Agubra V., Xiao X., Alcoutlabi M. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 16.
84. Peng Z., Ye R., Mann J.A., Zakhidov D., Li Y., Smalley P.R., Lin J., Tour J.M. // ACS Nano. 2015. V. 9. № 6. P. 5868.
85. Mahmood N., Zhang C., Yin H., Hou Y. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 1. P. 15.
86. Worfolk B.J., Andrews S.C., Park S., Reinspach J., Liu N., Toney M.F., Mannsfeld S.C.B., Bao Z. // Proc. Nat. Acad. Sci. 2015. V. 112. № 46. P. 14138.
87. Zhao J., Wu J., Li B., Du W., Huang Q., Zheng M., Xue H., Pang H. // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2016. V. 26. № 3. P. 237.
88. Li H., Wang J., Chu Q., Wang Z., Zhang F., Wang S. // J. Power Sources. 2009. V. 190. № 2. P. 578.
89. Kim B.C., Hong J.Y., Wallace G.G., Park H.S. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. № 22. P. 1500959.
90. Kim M., Lee C., Jang J. // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. № 17. P. 2489.
91. Zhang J., Zhao X.S. // ChemSusChem. 2012. V. 5. № 5. P. 818.
92. Li Y., Zhou M., Wang Y., Pan Q., Gong Q., Xia Z., Li Y. // Carbon. 2019. V. 147. P. 519.
93. Farid M., Basha M.A.F., Zak A.H., Khedr M.H. // Electrochim. Acta. 2019. V. 300. P. 1.
94. Tabrizi A.G., Arsalani N., Mohammadi A., Ghadimi L.S., Ahadzadeh I., Namazi H. // Electrochim. Acta. 2018. V. 265. P. 379.
95. Adusei P.K., Kanakaraj S.N., Gbordzoe S., Johnson K., DeArmond D., Hsieh Y.Y., Fang Y., Mishra S., Phan N., Alvarez N.T., Shanov V. // Electrochim. Acta. 2019. V. 312. P. 411.
96. Liu D., Du P., Wei W., Wang H., Wang Q., Liu P. // Electrochim. Acta. 2017. V. 233. P. 201.
97. Jin L.-N., Shao F., Jin C., Zhang J.-N., Liu P., Guo M.-X., Bian S.-W. // Electrochim. Acta. 2017. V. 249. P. 387.
98. Xiong C., Li T., Zhu Y., Zhao T., Dang A., Li H., Ji X., Shang Y., Khan M. // J. Alloys Compd. 2017. V. 695. P. 1248.
99. Liu P., Yan J., Gao X., Huang Y., Zhang Y. // Electrochim. Acta. 2018. V. 272. P. 77.
100. Li R., Xu H., Fu R., Tan W., Qin Y., Tao Y., Kong Y. // React. Funct. Polym. 2018. V. 125. P. 101.
101. Li S., Gao A., Yi F., Shu D., Cheng H., Zhou X., He Ch., Zeng D., Zhang F. // Electrochim. Acta. 2019. V. 297. P. 1094.
102. Wang S., Liu N., Su J., Li L., Long F., Zou Z., Jiang X., Gao Y. // ACS Nano. 2017. V. 11. № 2. P. 2066.
103. Zhang H., Nie S., Qin C., Wang S. // Ind. Crops Prod. 2019. V. 128. P. 338.
104. Zhang K., Zhang Y., Yan D., Zhang C., Nie S. // Cellulose. 2018. V. 25. № 9. P. 5049.
105. Li E., Liu R., Huang S., Mei J., Xu J., Yuan G. // Synth. Met. 2017. V. 226. P. 104.
106. Gui Z., Zhu H., Gillette E., Han X., Rubloff G.W., Hu L., Lee S.B. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 6037.
107. Liu R., Ma L., Huang S., Mei J., Li E., Yuan G. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 50. P. 28480.
108. Khosrozadeh A., Ali Darabi M., Xing M., Wang Q. // J. Nanotechnol. Eng. Med. 2015. V. 6. № 1.
109. Ma L., Liu R., Niu H., Xing L., Liu L., Huang Y. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 49. P. 33608.
110. Khanam Z., Liu J., Song S. // Electrochim. Acta. 2020. V. 363. P. 137208.
111. Kang G., Cao Y. // J. Membr. Sci. 2014. V. 463. P. 145.
112. Holmes-Siedle A.G., Wilson P.D., Verrall A.P. // Mater. Des. 1983. V. 4. № 6. P. 910.
113. Zhu Z. // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. P. 8270.

114. Dong J., Wang Z., Kang X. // *Colloids Surf. A*. 2016. V. 489. P. 282.
115. Park S., Kim S. // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 89. P. 516.
116. Jäckel N., Weingarh D., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V. // *J. Power Sources*. 2014. V. 272. P. 1122.
117. Yang C.C., Tsai M.H., Huang C.W., Yen P.J., Pan C.C., Wu W.W., Wei K.H., Dung L.R., Tseng T.Y. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017. V. 17. № 8. P. 5366.
118. Abbas Q., Pajak D., Frąckowiak E., Béguin F. // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 140. P. 132.
119. Kim S., Myles T.D., Kunz H.R., Kwak D., Wang Y., Maric R. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 177. P. 190.
120. Aslan M., Weingarh D., Jäckel N., Atchison J.S., Grobelsek I., Presser V. // *J. Power Sources*. 2014. V. 266. P. 374.
121. Song B., Wu F., Zhu Y., Hou Z., Moon K.S., Wong C.P. // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 267. P. 213.
122. Zhu S., Song Y., Zhao X., Shao J., Zhang J., Yang B. // *Nano Res.* 2015. V. 8. № 2. P. 355.
123. Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Rabchinskii M.K., Shvidchenko A.V., Baidakova M.V., Kirilenko D.A., Koniakhin S.V., Shnitov V.V., Sokolov V.V., Brunkov P.N., Dideikin A.T., Sgibnev Y.M., Mironov L.Yu., Smirnov D.A., Vul' A.Ya., Golubev V.G. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. № 27. P. 13223.
124. Zhu S., Song Y., Shao J., Zhao X., Yang B. // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2015. V. 54. № 49. P. 14626.
125. Samadaei F., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaghani H., Banaei M. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 88. P. 71835.
126. Luo H., Liu Z., Chao L., Wu X., Lei X., Chang Z., Sun X. // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 7. P. 3667.
127. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // *Curr. Opin. Electrochem.* 2017. V. 4. № 1. P. 133.
128. Xing J., Tao P., Wu Z., Xing C., Liao X., Nie S. // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 207. P. 447.
129. Balli B., Şavk A., Şen F. // *Nanocarbon and its Composites*. Amsterdam: Elsevier, 2019. P. 123.
130. Bokhari S.W., Siddique A.H., Sherrell P.C., Yue X., Karumbaiah K.M., Wei S., Ellis A.V., Gao W. // *Energy Reports*. 2020. V. 6. P. 2768.
131. Gotovtsev P. // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 11. P. 3990.
132. Gotovtsev P.M., Parunova Y.M., Antipova C.G., Badranova G.U., Grigoriev T.E., Bolshin D.S., Vishnevskaya M.V., Konov E.A., Lukanina K.I., Chvalun S.N., Reshetilov A.N. // *Macro, Micro, and Nano-Biosensors*. Cham: Springer Int. Publ., 2021. P. 399.
133. Guo F., Guo Z. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 43. P. 36623.
134. Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M.J. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 127.
135. Shi Y., Chen Z. // *J. Mater. Chem. C*. 2018. V. 6. № 44. P. 11817.
136. Sahu P.K., Pandey R.K., Dwivedi R., Mishra V.N., Prakash R. // *Sci. Rep.* Springer, 2020. V. 10. № 1. P. 1.
137. Zamiri G., Haseeb A.S.M.A. // *Materials (Basel)*. 2020. V. 13. № 15.
138. Boland C.S., Khan U., Ryan G., Barwich S., Charifou R., Harvey A., Backes C., Li Zh., Ferreira M.S., Möbius M.E., Young R.J., Coleman J.N. // *Science*. 2016. V. 354. № 6317. P. 1257.
139. Zhang L., Li H., Lai X., Gao T., Yang J., Zeng X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. № 48. P. 41784.
140. Zhang L., Li H., Lai X., Gao T., Zeng X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 39. P. 44360.
141. Huang C.B., Witomska S., Aliprandi A., Stoeckel M.A., Bonini M., Ciesielski A., Samori P. // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. № 1. P. 1804600.
142. Gotovtsev P.M., Badranova G.U., Zubavichus Y.V., Chumakov N.K., Antipova C.G., Kamyshinsky R.A., Presniakov M.Yu., Tokaev K.V., Grigoriev T.E. // *Heliyon*. 2019. V. 5. № 9.
143. Ren H., Tian H., Gardner C.L., Ren T.L., Chae J. // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 6. P. 3539.
144. He Z., Liu J., Qiao Y., Li C.M., Tan T.T.Y. // *Nano Lett.* 2012. V. 12. № 9. P. 4738.
145. Chabot V., Higgins D., Yu A., Xiao X., Chen Z., Zhang J. // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. № 5. P. 1564.
146. Chou P.C., Lin F.P., Hsu H.L., Chang C.J., Lu C.H., Chen J.K. // *ACS Sensors*. 2020. V. 5. № 3. P. 665.
147. Kedambaimoole V., Kumar N., Shirhatti V., Nuthalapati S., Kumar S., Nayak M.M., Sen P., Akinwande D., Rajanna K. // *Adv. Electron. Mater.* 2021. V. 7. № 4. P. 2001214.
148. Oh J.S., Choi S.B. // *J. King Saud Univ.-Sci. King Saud University*. 2017. V. 29. № 4. P. 390.
149. Niu C., Dong X., Qi M. // *Soft Matter*. 2017. V. 13. № 32. P. 5409.
150. Zatopa A., Walker S., Menguc Y. // *Soft Robot*. 2018. V. 5. № 3. P. 258.
151. Chertovich A.V., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R. // *Macromol. Mater. Eng.* 2010. V. 295. № 4. P. 336.
152. Molchanov V.S., Stepanov G.V., Vasiliev V.G., Kramarenko E.Y., Khokhlov A.R., Xu Z.D., Guo Y.Q. // *Macromol. Mater. Eng.* 2014. V. 299. № 9. P. 1116.
153. Hines L., Petersen K., Lum G.Z., Sitti M. // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 13.
154. Mazursky A., Koo J.H., Yang T.H. // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2019. V. 30. № 17. P. 2521.
155. Liu Y., Davidson R., Taylor P. // *Smart Mater. Struct.* 2005. V. 14. № 6. P. 1563.
156. Chouvardas V.G., Miliou A.N., Hatalis M.K.T. // *Displays*. 2008. V. 29. № 3. P. 185.
157. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D.E., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // *Science*. 2004. V. 306. № 5696. P. 666.
158. Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S. // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. № 9. P. 652.
159. Rabchinskii M.K., Varezchnikov A.S., Sysoev V.V., Solomatina M.A., Ryzhkov S.A., Baidakova M.V., Stolyarova D.Yu., Shnitov V.V., Pavlov S.S., Kirilenko D.A., Shvidchenko A.V., Lobanova E.Yu., Gudkov M.V., Smirnov D.A., Kislenko V.A., Pavlov S.V., Kislenko S.A., Struchkov N.S., Brunkov P.N. // *Carbon*. 2021. V. 172. P. 236.
160. Rabchinskii M.K., Ryzhkov S.A., Kirilenko D.A., Ulin N.V., Baidakova M.V., Shnitov V.V., Pavlov S.I., Chumakov R.G., Stolyarova D.Yu., Besedina N.A.,

- Shvidchenko A.V., Potorochin D.V., Roth F., Smirnov D.A., Gudkov M.V., Brzhezinskaya M., Lebedev O.I., Melnikov V.P., Brunkov P.N.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 6902.
161. *Jiang W., Niu D., Liu H., Wang C., Zhao T., Yin L., Shi Y., Chen B., Ding Y., Lu B.* // *Adv. Funct. Mater.* 2014. V. 24. № 48. P. 7598.
162. *Lee S.H., Jung J.H., Oh I.K.* // *Small.* 2014. V. 10. № 19. P. 3880.
163. *Papiya F., Pattanayak P., Kumar V., Das S., Kundu P.P.* // *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. V. 108. P. 110498.
164. *Haq S., Nasar A., Rahman M.M.* // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. № 1. P. 1.
165. *Kumar J.S., Paul P.S., Raghunathan G., Alex D.G.* // *Int. J. Mech. Mater. Eng.* 2019. V. 14. № 1.
166. *Stanway R.* // *Mater. Sci. Technol.* 2004. V. 20. № 8. P. 931.
167. *Vasiliev V.G., Sheremetyeva N.A., Buzin M.I., Turenko D.V., Papkov V.S., Klepikov I.A., Razumovskaya I.V., Muzafarov A.M., Kramarenko E.Y.* // *Smart Mater. Struct.* 2016. V. 25. № 5.
168. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J.* // *Korea Aust. Rheol. J.* 2012. V. 24. № 3. P. 147.
169. *Hao T.* // *Elsevier Science.* 2005. V. 22. P. 1.
170. *Klingenberg D.J., Van Swol F., Zukoski C.F.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 9. P. 6160.
171. *Davis L.C.* // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. № 4. P. 1334.
172. *Parthasarathy M., Klingenberg D.J.* // *Mater. Sci. Eng.: Reports.* 1996. V. 17. № 2. P. 57.
173. *Davydova O.I., Kraev A.S., Redozubov A.A., Trusova T.A., Agafonov A.V.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 6. P. 1269.
174. *Agafonov A.V., Kraev A.S., Teplonogova M.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* // *Rheol. Acta.* 2019. V. 58. № 11–12. P. 719.
175. *Roman C., García-Morales M., Goswami S., Marques A.C., Cidade M.T.* // *Smart Mater. Struct.* 2018. V. 27. № 7.
176. *Plachy T., Sedlacik M., Pavlínek V., Stejskal J.* // *J. Mater. Chem. C.* 2015. V. 3. № 38. P. 9973.
177. *Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Y., Ozerin S.A., Belousov S.I., Chvalun S.N.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. № 32. P. 1.
178. *Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Y., Chvalun S.N., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Orekhov A.S., Vasiliev A.L.* // *Express Polym. Lett.* 2018. V. 12. № 11. P. 958.
179. *Wen W., Huang X., Yang S., Lu K., Sheng P.* // *Nature Materials. European Association for Cardio-Thoracic Surgery.* 2003. V. 2. № 11. P. 727.
180. *Wen W., Huang X., Sheng P.* // *Soft Matter.* 2008. V. 4. № 2. P. 200.
181. *Hong Y., Wen W.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2016. V. 27. № 7. P. 866.
182. *Shen C., Wen W., Yang S., Sheng P.* // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. № 10. P. 2004.
183. *Bilyk V.A., Korobko E.V.* // *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2015. V. 26. № 14. P. 1906.
184. *Tan A.S., Aramendiz J., Ross K.H., Sattel T., Fidlin A.* // *J. Sound Vib.* 2019. V. 460. P. 114874.
185. *Tonazzini A., Sadeghi A., Mazzolai B.* // *Soft Robot.* 2016. V. 3. № 1. P. 34.
186. *Niu X., Zhang M., Wu J., Wen W., Sheng P.* // *Soft Matter.* 2009. V. 5. № 3. P. 576.
187. *Wu J., Wen W., Sheng P.* // *Soft Matter.* 2012. V. 8. № 46. P. 11589.
188. *Kęsy Z., Medrek G., Olszak A., Osowski K., Kesy A.* // *Encyclopedia of Smart Materials.* Amsterdam: Elsevier, 2022. P. 171.
189. *Behbahani S.B., Tan X.* // *Smart Mater. Struct.* 2017. V. 26. № 8. P. 085014.
190. *Vladu I.C., Cojocaru D., Manta F., Reşceanu I.* // *Proc. 23 Int. Conf. Syst. Theory, Control Comput.* 2019. P. 603.
191. *Qiu Z., Shen R., Huang J., Lu K., Xiong X.* // *J. Mater. Chem. C.* 2019. V. 7. № 19. P. 5816.
192. *Stolyarova D.Y., Kuznetsov N.M., Belousov S.I., Chvalun S.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. № 25. P. 47678.
193. *Dhar P., Katiyar A., Pattamatta A., Das S.K.* // *Nanotechnology.* 2017. V. 28. № 3. P. 035702.
194. *Chun Y., Ko Y.G., Do T., Jung Y., Kim S.W., Choi U.S.* // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 562. P. 392.
195. *Omambala J.R., McIntyre E.C., Gallo A.A.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 25. P. 20964.
196. *Omambala J.R., McIntyre E.C., Gallo A.A.* // *ACS Omega.* 2019. V. 4. № 25. P. 20955.
197. *Zheng C., Lei Q., Zhao J., Zhao X., Yin J.* // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. № 3. P. 703.
198. *Quadrat O., Stejskal J.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2006. V. 12. № 3. P. 352.
199. *Kim D.H., Kim Y.D.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2007. V. 13. № 6. P. 879.
200. *Plachý T., Žitka J., Mrlík M., Bažant P., Kadlečková M., Trchová M., Stejskal J.* // *Polymer (Guildf).* 2021. V. 217. P. 123448.
201. *An J.S., Moon I.J., Kwon S.H., Choi H.J.* // *Polymer (Guildf).* 2017. V. 115. P. 137.
202. *Lu Q., Han W.J., Choi H.J.* // *Molecules.* 2018. V. 23. № 11.
203. *Sun W., Xi Z., Zheng H., Chen Y., Li C., Wang B., Hao C.* // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng. Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2021. V. 118. P. 271.
204. *Dong Y.Z., Choi K., Kwon S.H., Nam J.D., Choi H.J.* // *Polymers (Basel).* MDPI AG, 2020. V. 12. № 1. P. 204.
205. *Sim B., Zhang W.L., Choi H.J.* // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 153. P. 443.
206. *Mrlík M., Ilčíková M., Plachý T., Pavlínek V., Špitalský Z., Mosnáček J.* // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 283. P. 717.
207. *Lee C.J., Choi H.J.* // *Colloids Surf. A.* 2018. V. 550. P. 56.
208. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J., Seo Y.* // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 29. P. 11723.
209. *Min T.H., Lee C.J., Choi H.J.* // *Polym. Test.* 2018. V. 66. № September 2017. P. 195.
210. *Ismail Z., Idris W.F.W., Abdullah A.H.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 16. P. 23309.
211. *Varrla E., Paton K.R., Backes C., Harvey A., Smith R.J., McCauley J., Coleman J.N.* // *Nanoscale.* 2014. V. 6. № 20. P. 11810.

212. *Shiyanova K.A., Gudkov M.V., Rabchinskii M.K., Sokura L.A., Stolyarova D.Y., Baidakova M.V., Shashkin D.P., Trofimuk A.D., Smirnov D.A., Komarov I.A., Timofeeva V.A., Melnikov V.P.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 4.
213. *Brisebois P.P., Siaj M.* // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 5. P. 1517.
214. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J., Kim S.G.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. № 4. P. 2267.
215. *Hong J.Y., Jang J.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. № 28. P. 7348.
216. *Shin K.Y., Lee S., Hong S., Jang J.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 8. P. 5531.
217. *Ilčíková M., Mrlik M., Babayan V., Kasák P.* // *RSC Adv*. 2015. V. 5. № 71. P. 57820.
218. *Dong Y., Liu Y., Yin J., Zhao X.* // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. № 48. P. 10386.
219. *Lee S., Noh J., Hong S., Kim Y.K., Jang J.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 8. P. 2624.
220. *Gao C.Y., Kim M.H., Jin H.J., Choi H.J.* // *Polymers (Basel)*. 2020. V. 12. № 9. P. 1984.
221. *Lu Q., Jang H.S., Han W.J., Lee J.H., Choi H.J.* // *Macromol. Res*. 2019. V. 27. № 11. P. 1061.
222. *Yin J., Wang X., Chang R., Zhao X.* // *Soft Matter*. 2012. V. 8. № 2. P. 294.
223. *Zhang W.L., Liu Y.D., Choi H.J.* // *Carbon*. 2012. V. 50. № 1. P. 290.
224. *Yuan J., Wang Y., Xiang L., Zhao X., Yin J.* // *IET Nanodielectrics*. 2021. V. 4. № 3. P. 143.
225. *Zhang W.L., Choi H.J.* // *Colloid Polym. Sci*. 2013. V. 291. № 6. P. 1401.
226. *Zhang K., Li H., Dong Y.Z., Zhang H., Zhao W., Zhao S., Choi H.J.* // *Polymer (Guildf)*. 2019. V. 168. P. 29.
227. *Mrlik M., Ilcikova M., Osicka J., Kutalkova E., Minarik A., Vesel A., Mosnacek J.* // *RSC Adv*. 2019. V. 9. № 3. P. 1187.
228. *Dong Y.Z., Seo Y., Choi H.J.* // *Soft Matter*. 2019. V. 15. № 17. P. 3473.
229. *Zygo M., Mrlik M., Ilcikova M., Hrabalíková M., Osicka J., Cvek M., Sedlacik M., Hanulíková B., Munster L., Skoda D., Urbánek P., Pietrasik J., Mosnáček J.* // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 3.
230. *Zhang W.L., Liu J., Choi H.J.* // *J. Nanomater.* 2015. V. 16. № 1. P. 226.
231. *Kumar P.V., Bardhan N.M., Tongay S., Wu J., Belcher A.M., Grossman J.C.* // *Nat. Chem*. 2014. V. 6. № 2. P. 151.
232. *Pumera M., Sofer Z.* // *Chem. Soc. Rev*. 2017. V. 46. № 15. P. 4450.
233. *Cobos M., De-La-Pinta I., Quindós G., Fernández M.J., Fernández M.D.* // *Carbon*. 2019. V. 150. P. 101.
234. *Hui L., Auletta J.T., Huang Z., Chen X., Xia F., Yang S., Liu H., Yang L.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. № 19. P. 10511.
235. *Liu C., Shen J., Yeung K.W.K., Tjong, S.C.* // *ACS Biomater. Sci. Eng*. 2017. V. 3. № 3. P. 471.
236. *Li X., Sun J., Che Y., Lv Y., Liu F.* // *Int. J. Biol. Macromol*. 2019. V. 121. P. 760.
237. *Some S., Ho S.M., Dua P., Hwang E., Shin Y.H., Yoo H., Kang J.-S., Lee D., Lee, H.* // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 8. P. 7151.
238. *Musico Y.L.F., Santos C.M., Dalida M.L.P., Rodrigues D.F.* // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2014. V. 2. № 7. P. 1559.
239. *Kumar P., Huo P., Zhang R., Liu B.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. № 5. P. 737.
240. *Mejías Carpio I.E., Santos C.M., Wei X., Rodrigues D.F.* // *Nanoscale*. 2012. V. 4. № 15. P. 4746.
241. *Yadav S.K., Jung Y.C., Kim J.H., Ko Y.I., Ryu H.J., Yadav M.K., Kim Y.A., Cho J.W.* // *Particle Particle Systems Characterization*. 2013. V. 30. № 8. P. 721.
242. *Perreault F., De Faria A.F., Nejati S., Elimelech M.* // *ACS Nano*. 2015. V. 9. № 7. P. 7226.
243. *Fatima N., Qazi U.Y., Mansha A., Bhatti I.A., Javaid R., Abbas Q., Nadeem N., Rehan Z.A., Noreen S., Zahid M.* // *J. Ind. Eng. Chem*. 2021. V. 100. P. 40.
244. *Mirabedini A., Ang A., Nikzad M., Fox B., Lau K.T., Hameed N.* // *Adv. Sci*. 2020. V. 7. № 11. P. 1903501.
245. *Shen B., Zhai W., Zheng W.* // *Adv. Funct. Mater*. 2014. V. 24. № 28. P. 4542.
246. *Zhang B., Patlolla V.R., Chiao D., Kalla D.K., Misak H., Asmatulu R.* // *Int. J. Adv. Manuf. Technol*. 2013. V. 67. № 5–8. P. 1317.
247. *Ahmad H., Tariq A., Shehzad A., Faheem M.S., Shafiq M., Rashid I.A., Afzal A., Munir A., Riaz M.T., Haider H.T., Afzal A., Qadir M.B., Khaliq Z.* // *Polym. Compos*. 2019. V. 40. № 12. P. 4457.
248. *Zhang H.-B., Yan Q., Zheng W.G., He Z., Yu Z.Z.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V. 3. № 3. P. 918.
249. *Gao D., Zhang Y., Yang F., Lin Y., Zhang Q., Xia Z.* // *Pharmacogn. Mag*. 2016. V. 12. № 46. P. 120.
250. *Wu Y., Wang Z., Liu X., Shen X., Zheng Q., Xue Q., Kim J.K.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 10. P. 9059.
251. *Singh A.K., Shishkin A., Koppel T., Gupta N.* // *Compos. B*. 2018. V. 149. P. 188.
252. *Anderson L., Govindaraj P., Ang A., Mirabedini A., Hameed N.* // *Carbon Trends*. 2021. V. 4. P. 100047.
253. *Sultanov F., Daulbayev C., Bakbolat B., Daulbayev O.* // *Adv. Colloid Interface Sci*. 2020. V. 285. P. 102281.
254. *Gedler G., Antunes M., Velasco J.I., Ozisik R.* // *Mater. Des*. 2016. V. 90. P. 906.
255. *Gao Q., Wang Y., He D., Gao L., Zhou Y., Fu M.* // *J. Lumin*. 2014. V. 152. P. 117.
256. *Liu B., Li J., Wang L., Ren J., Xu Y.* // *Compos. A*. 2017. V. 97. P. 141.
257. *Zhang L., Liu M., Bi S., Yang L., Roy S., Tang X.Z., Mu Ch., Hu X.* // *J. Colloid Interface Sci*. 2017. V. 493. P. 327.
258. *Kuang B., Ning M., Wang L., Li J., Wang C., Hou Z., Zhao Y., Jin H.* // *Compos. B*. 2019. V. 161. P. 1.
259. *Kumar S.S.A., Bashir S., Ramesh K., Ramesh S.* // *Prog. Org. Coatings*. 2021. V. 154. P. 106215.
260. *Cui G., Zhang C., Wang A., Zhou X., Xing X., Liu J., Li Z., Chen Q., Lu Q.* // *Prog. Org. Coatings*. 2021. V. 155. P. 106231.
261. *Feng Z., Xu Y., Yue W., Adolfsson K.H., Wu M.* // *New Carbon Mater*. 2021. V. 36. № 2. P. 235.
262. *Li Y., Feng Z., Huang L., Essa K., Bilotti E., Zhang H., Peijse T., Hao L.* // *Compos. A*. 2019. V. 124. P. 105483.
263. *Tan B., Thomas N.L.* // *J. Membr. Sci*. 2016. V. 514. P. 595.

УДК 541.64:546.57:547.79

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2022 г. Г. Ф. Прозорова^а, А. С. Поздняков^{а,*}^аИркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, Фаворского ул., 1, Россия

*e-mail: pozdnyakov@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 05.04.2021 г.

После доработки 08.12.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

В обзоре обобщены сведения по синтезу и изучению физико-химических свойств и биологической активности поли-1-винил-1,2,4-триазола и нанокomпозитов с наночастицами серебра на его основе. Представлены результаты исследования антибактериальной и противоопухолевой активности полимеров и нанокomпозитов, иммуномодулирующей способности, токсичности и взаимодействия с клетками организма, а также перспективность их использования для разработки материалов медицинского назначения.

DOI: 10.31857/S2308114722010010

Возрастающая потребность современной медицины и фармацевтики в эффективных биологически активных материалах способствует интенсивности создания новых функциональных полимерных металлосодержащих нанокomпозитов, перспективных для разработки антибактериальных и иммуномодулирующих препаратов, систем направленной доставки контрастирующих и лекарственных средств, модификаторов и биосенсоров. Указанные материалы должны обладать такими важными свойствами, как фармакологическая активность, гидрофильность, нетоксичность, биосовместимость, устойчивость к агрессивным средам, а также возможность связывания с различными веществами, в том числе лекарственными.

Полимеры способны эффективно стабилизировать наночастицы, предотвращая их агрегацию, повышать водорастворимость и усиливать биологическую активность нанокomпозитов [1–8]. Так, матрицами для биологически активных нанокomпозитов служат синтетические и природные полимеры – поливинилпирролидон, полиакриламид, поливиниловый спирт, хитозан, арабиногалактан и другие [1, 9–21]. При разработке высокотехнологичных материалов также большое внимание уделяется функциональным полимерам, содержащим в своем составе азотсодержащие гетероциклические фрагменты, обуславливающие многообразие практически значимых свойств. Среди азотсодержащих полимеров особый интерес

представляют водорастворимые гомо- и сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола, которые обладают целым комплексом практически важных свойств: высокая гидрофильность, растворимость в дипольных органических растворителях, способность к комплексообразованию и кватернизации, химическая стабильность, биосовместимость, термостойкость и т.д. Триазолсодержащие полимеры показывают себя эффективными стабилизирующими матрицами при формировании металлосодержащих нанокomпозитов, в которых проявляется синергизм уникальных свойств полимеров (растворимость, биосовместимость, высокая координирующая способность) и оптических, каталитических и биологических свойств наночастиц металлов [22–25].

В связи с возникновением различных штаммов грамположительных и грамотрицательных бактерий, устойчивых к антибиотикам, все больше внимания уделяется медицинским препаратам на основе серебра. Наночастицы серебра демонстрируют антимикробную, иммуномодулирующую и противовирусную активность, выступая эффективными агентами против многих патогенных вирусов человека, таких как респираторно-синцитиальный вирус, вирус гепатита В, норовирус, вирус иммунодефицита человека, коронавируса COVID-19 и прочие [26–28]. Биологическая активность наноразмерных частиц зависит от различных факторов, среди которых основными выступают размер, форма, концен-

трация и поверхностный заряд [29]. Функциональные полимеры способны обеспечить контроль параметров наноразмерной фазы и ее эффективную стабилизацию на ранних этапах формирования, что определяет свойства данных систем. Полимерные нанокомпозиты с наночастицами серебра обладают широкой биологической активностью [8–33]. При этом требования к параметрам наночастиц металлов (размеры, морфология, агрегативная устойчивость и другие) и свойствам полимерной составляющей (лиофильность, биосовместимость, нетоксичность, химическая и термическая стойкость) неуклонно растут. В этой связи разработка новых биологически активных полимерных материалов относится к приоритетным областям исследований современной медицины.

В настоящем обзоре представлены результаты синтеза гомополимера 1-винил-1,2,4-триазола и нанокомпозитов с наночастицами серебра на его основе, а также комплексного изучения их физико-химических свойств и биологической активности.

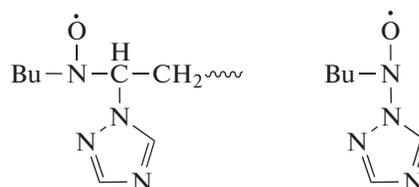
СИНТЕЗ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

В большинстве случаев полимеризацию 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) осуществляют путем радикального инициирования в присутствии ДАК [33–45]. Например, в работе [38] авторы исследовали кинетику радикальной полимеризации в различных растворителях (вода, ДМФА, ДМАА) методами дилатометрии, калориметрии и гравиметрии. Реакцию вели при температуре 50–90°C, варьируя концентрацию ДАК (1×10^{-3} – 3×10^{-2} моль/л) и ВТ (0.5–0.6 моль/л). Независимо от природы растворителя кинетические кривые имели S-образный характер. Величина индукционного периода не зависит от концентрации ВТ и обратно пропорциональна концентрации инициатора, что, вероятно, является следствием ингибирования процесса полимеризации следами кислорода, который с трудом удаляется из полярных растворителей. Скорость полимеризации ВТ и молекулярной массы полимера в воде выше, чем в ДМФА и ДМАА. В диполярных растворителях скорость практически одинаковая. Авторы отмечают, что молекулярная масса образующегося при этом поли-1-винил-1,2,4-триазола (ПВТ) не зависит от концентрации инициатора. Характеристическая вязкость ПВТ, полученного в воде, в 3.5 раза выше, чем в ДМАА. Отмечено, что введение воды (более 0.05 моль/л) при полимеризации в ДМФА и ДМАА увеличивает ММ полимера. Такое поведение авторы работы [38] связывают с увеличением реакционной способности ВТ вследствие специфической сольватации мономера и растущего макрорадикала водой. Гидратация растущего полимерного ради-

кала может влиять на его реакционную способность, уменьшая скорость реакции бимолекулярного обрыва цепи, как при полимеризации *N*-виниламидов [39]. Данное обстоятельство можно объяснить изменением заряда на концевом атоме углерода или присутствием гидратного слоя вблизи радикала. В результате сближение концевых радикалов, принадлежащих разным молекулярным цепям, будет затруднено из-за электростатического отталкивания одноименных зарядов или необходимостью вытеснения гидратных слоев.

Характерной особенностью радикальной полимеризации ВТ является первый порядок реакции по концентрации мономера. Порядок реакции по концентрации инициатора меняется в ряду ДМАА < H₂O < ДМФА от 1.0 до 0.8, что характерно для деградиционной передачи цепи на мономер либо при ингибировании полимеризации. На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что при радикальной полимеризации ВТ кинетические закономерности обусловлены как бимолекулярным, так и мономолекулярным (в большей степени) механизмом гибели макрорадикалов [38].

Методом ЭПР с использованием спиновой ловушки 2-метил-2-нитропропана (BuNO) удалось подтвердить механизм мономолекулярного обрыва растущих макрорадикалов, идентифицировав радикалы растущей цепи и 1,2,4-триазола [40]:



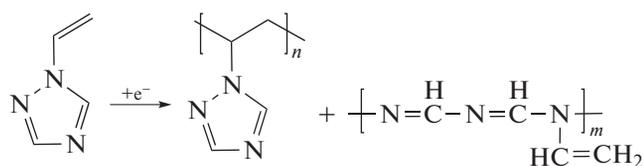
Проведение полимеризации в апротонном растворителе ацетонитриле в присутствии ДАК носит стационарный характер без индукционного периода с начальными значениями скорости, зависящими от концентрации реагентов и температуры. Концентрация инициатора демонстрирует дробный порядок реакции (0.5), что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущей цепи. В отличие от полимеризации в диполярных растворителях (ДМФА, ДМАА) и воде, в ацетонитриле наблюдается зависимость ММ полимера от концентрации инициатора. Добавление воды при полимеризации приводит к повышению скорости реакции и увеличению молекулярной массы [41].

Вследствие того что ВТ является слабым основанием ($pK_{\text{BH}^+} = 3.11$), кинетические параметры реакции полимеризации, вероятно, будут зависеть от pH среды. Так, в работе [42] авторы показали, что скорость реакции носит экстремальный

характер с минимумом рН ~ 7. Понижение рН от 7 до 3 увеличивает скорость реакции, этому способствует протонирование триазольного цикла, и, соответственно, усиливает электроноакцепторные свойства триазольного кольца и радикала растущей макромолекулы. Повышение рН от 7 до 10 также приводит к увеличению скорости полимеризации. Вероятно, такое поведение является результатом донорно-акцепторного взаимодействия пиридинового атома азота триазольного кольца с катионом щелочного металла, что, по аналогии с протонированием в кислых средах, повышает полимеризационную активность ВТ [43].

В отличие от радикальной полимеризации ВТ в водной среде, при электрохимической полимеризации скорость процесса оказывается ниже, хотя основным продуктом электролиза выступает 1-этил-1,2,4-триазол. Последний образуется гидрированием ВТ водородом, который выделяется при частичном электролизе воды. При проведении электролиза в массе и ДМФА 1-винил-1,2,4-триазол не восстанавливается до этильного производного, при этом выход ПВТ с $M = (2.8-5.3) \times 10^5$ не превышал 4%. Значительно проще электролиз ВТ проходит в присутствии легко восстанавливаемых соединений, например персульфата калия, который, как известно, используют в качестве инициатора при полимеризации винильных соединений. Введение небольшого количества данных соединений увеличивает выход полимера до 70% с $M = 6 \times 10^5$.

Необходимо отметить, что полимеризация протекает как в приэлектродном слое, так и в объеме [44, 45]. В зависимости от плотности тока при электрохимической полимеризации ВТ образуются различные продукты реакции: при низкой плотности тока (до 450 мА/см²) – ПВТ, при более высоких значениях плотности тока (450–2000 мА/см²) – полисопряженные структуры. Сополимеры содержат два типа звеньев, формирующиеся за счет раскрытия винильной группы и триазольного кольца:



Повышение плотности тока выше 2000 мА/см² приводит к образованию черных графитоподобных полимеров, формирующихся из-за вторичных реакций по двойным связям винильной группы [45].

Полученный при радикальной полимеризации ПВТ представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в воде, уксусной кислоте и полярных растворителях ДМФА, ДМСО, ДМАА.

СВОЙСТВА ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Поли-1-винил-1,2,4-триазол является гидрофильным полимером, изучению водных растворов которого посвящены работы [46–48]. В воде ПВТ обладает высокой термодинамической гибкостью, сегмент Куна для него равен 3.3 нм [46]. Концентрационные зависимости теплоты разбавления растворов ПВТ характеризуются отрицательными эффектами, что свидетельствует о сильном взаимодействии ПВТ с водой. Абсолютные значения (ккал/моль) энтальпии, энтропии ($T\Delta S$) и свободной энергии смешения ПВТ с водой составляют $\Delta H = -68.9$, $T\Delta S = -31.1$ и $\Delta G = -37.8$ соответственно. Экзотермический тепловой эффект, по-видимому, связан с сильным взаимодействием звеньев ПВТ с молекулами воды, вследствие образования водородных связей с участием неподеленных электронных пар атомов азота триазольных циклов. Таким образом, ПВТ при взаимодействии с водой выступает в качестве электронодонора, демонстрируя основные свойства [47].

С целью изучения природы гидратации в работе [48] авторы рассматривали теплоемкость разбавленных водных растворов ПВТ и коэффициент диффузии воды в его пленках. Полученные данные свидетельствуют о гидрофильной гидратации за счет взаимодействия водородных атомов воды с неподеленной электронной парой “пиридинового” атома азота гетерокольца [48].

В работе [49] проведено термохимическое исследование растворов ПВТ в сильно донорных растворителях – ДМФА (донорное число 26.6, акцепторное число 16.0), ДМАА (донорное число 27.8, акцепторное число 13.6) и метилпирролидоне (донорное число 27.3, акцепторное число 13.3). ПВТ неограниченно растворим во всех трех растворителях. Отмечено, что растворение полимера сопровождается большими экзотермическими эффектами. Рассматриваемые растворители при взаимодействии с ПВТ выступают как доноры электронов (высокие донорные числа), акцептором электронов служит ПВТ. Акцепторные свойства ПВТ обусловлены присутствием в его составе ароматического кольца, т.е. ПВТ является по своей природе амфотерным соединением. По этой же причине ПВТ растворим и в ДМСО (донорное число 29.8, акцепторное число 19.3).

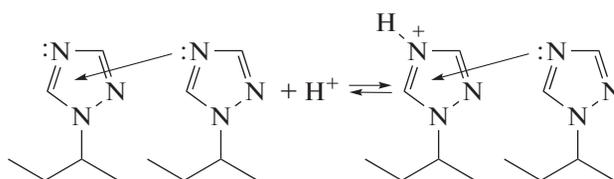
Помимо сильно донорных растворителей, ПВТ растворим и в сильно акцепторных растворителях, таких как уксусная и муравьиная кислоты. При этом он выступает, как и в случае с водой, в качестве донора. В таких растворителях, как ацетон, тетрагидрофуран, ацетонитрил, спирт, диоксан, гептан, нитрометан, диэтиловый эфир и дихлорэтан, ПВТ не растворим.

Методами вискозиметрии и светорассеяния были исследованы гидродинамические свойства растворов ПВТ в воде и ДМФА, определены константы K и α в уравнении Марка–Куна–Хаувинка [46]. Соотношения между $[\eta]$ ПВТ при 25°C и M_w следующие: в воде $[\eta] = 5.44 \times 10^{-4} \times M_w^{0.64}$ дл/г; в ДМФА $[\eta] = 2.27 \times 10^{-3} \times M_w^{0.5}$ дл/г.

Полимер гидролитически достаточно устойчив, не подвержен термоокислительной деструкции (до 360°C) [50] и способен образовывать комплексы с ионами металлов [51], тем самым позволяя эффективно использовать его для разработки водной закалочной среды и флокулянтов осветления, стабилизации соков и вин [52–55].

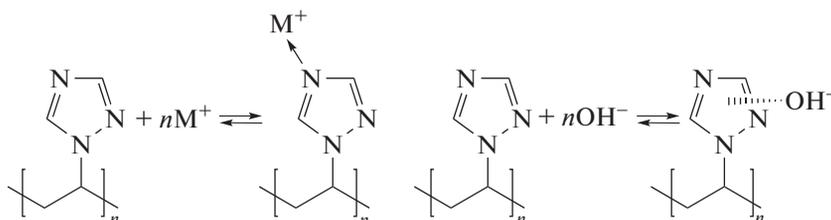
ПВТ является слабым амфотерным полиэлектролитом, донорные свойства которого можно определить атомом азота, находящимся в четвертом положении триазольного кольца, а акцепторные – π -сопряженной системой цепи. Добавление к растворам низкомолекулярной соли NaCl повышает его основность, понижая при этом кислотность. Нейтрализация раствора ПВТ кислотой на 5–6% приводит к падению основности на два–три порядка [56]. Учитывая ранее изложенные сведения о донорно-акцепторном взаи-

модействии водного раствора ПВТ, вероятно, триазольные звенья по отношению друг к другу могут выступать и донорами, и акцепторами, тем самым усиливая основность:



возрастание на полимерной цепи положительного заряда при добавлении небольшого количества кислоты влечет разрыв связей между триазольными фрагментами, вследствие чего основность резко падает.

Необычное поведение кривой pH раствора наблюдается при добавлении небольшого количества оснований (LiOH, NaOH, KOH). Сначала кривые титрования раствора ПВТ находятся ниже соответствующих кривых для чистых растворов щелочей, затем они сдвигаются в более основную область. Такое поведение можно объяснить взаимодействием триазольных циклов с катионами и анионами диссоциированных гидроксидов:



Добавление низкомолекулярной соли приводит к смещению кривых титрования в щелочную область, что, по-видимому, связано с протеканием конкурирующих реакций взаимодействия триазольного кольца с анионами, вследствие чего в растворе увеличивается концентрация гидроксильных групп. С увеличением заряда на макромолекуле (добавление кислоты или щелочи) усиливается ее жесткость и изменяется конформация на более развернутую, что сопровождается ростом вязкости [56].

ПВТ является водорастворимым, биосовместимым и нетоксичным ($LD_{50} > 5000$ мг/кг, пероральное введение) полимером с $M = 10^4$ – 10^6 , обладающим биологической активностью. Полимер демонстрирует противосиликотические свойства, защищает мембраны клеток от цитотоксического действия кремнезема при взаимодействии пыли с клетками эритроцитов и брюшнополостных макрофагов, обладает защитными функциями при пылевом фиброзе [55]. ПВТ повышает активность клеток, стимулирует развитие

грануляционно-фиброзной ткани, способствует активации деятельности клеток соединительнотканной капсулы [57].

В последние годы интенсивно изучается способность гомо- и сополимеров ВТ стабилизировать наночастицы металлов при формировании новых полимерных металлосодержащих нанокompозитов [58–63]. Значимые результаты получены при исследовании биологической активности полимерных нанокompозитов с наночастицами серебра.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА

Для синтеза полимерных нанокompозитов с наночастицами нульвалентного серебра в качестве стабилизирующей матрицы использовался ПВТ с $M = 26 \times 10^3$, обладающий хорошей растворимостью в воде, высокой термостойкостью (до 330°C), биосовместимостью и нетоксичностью.

Таблица 1. Условия синтеза и свойства нанокompозитов с наночастицами серебра в матрице ПВТ

| Нанокompозит | Соотношение полимер : AgNO_3 , моль | Восстановитель | Содержание Ag, мас. % | Размер наночастиц Ag, нм | Выход, % | Растворимость в H_2O |
|--------------|--|-----------------|-----------------------|--------------------------|----------|--------------------------------------|
| 1 | 50 : 1 | NaBH_4 | 1.8 | 2–8 | 80 | + |
| 2 | 20 : 1 | NaBH_4 | 5.0 | 2–10 | 84 | + |
| 3 | 15 : 1 | NaBH_4 | 10.1 | 2–10 | 86 | + |
| 4 | 10 : 1 | NaBH_4 | 13.6 | 2–10 | 82 | +/- |
| 5 | 5 : 1 | NaBH_4 | 20.8 | 2–12 | 87 | - |
| 6 | 20 : 1 | Формальдегид | 3.9 | 2–14 | 81 | + |
| 7 | 20 : 1 | Глюкоза | 5.0 | 2–26 | 79 | + |

ния поверхностных атомов серебряных наночастиц с триазольными циклами, которые в данном случае составляют конкуренцию процессу гидратации полимера. Таким образом, при высоком содержании серебра альтернативные реакции комплексообразования с участием триазольных гетероциклов могут стать преобладающими над гидратацией макромолекул ПВТ [57]. В результате при увеличении содержания серебра нанокompозиты сначала частично, а затем и полностью теряют растворимость во всех доступных растворителях. Реакция завершается образованием коричневых золь, из которых были выделены нанокompозиты в виде темно-коричневых порошков (табл. 1).

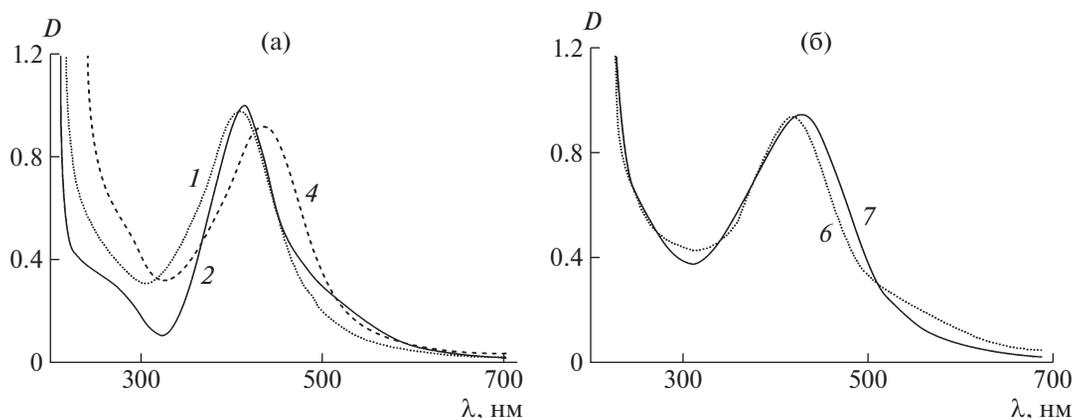
Варьированием условий реакции были синтезированы новые полимерные нанокompозиты с разным содержанием наночастиц серебра (1.8–20.8%), размерами 2–26 нм, равномерно распределенных в полимерной матрице (табл. 1).

В спектрах оптического поглощения водных растворов нанокompозитов, в отличие от водных

растворов исходных нитрата серебра и ПВТ, появляются характерные полосы плазмонного резонансного поглощения (ППР) электронов проводимости серебряных металлических наночастиц с максимумом в области 409–433 нм при восстановлении боргидридом натрия (рис. 2а). Необходимо отметить, что ПВТ в области от 300 до 700 нм спектрально чист. При восстановлении глюкозой и формальдегидом максимумы полос ППР можно видеть при 418 и 426 нм соответственно (рис. 2б).

На рентгеновских дифрактограммах нанокompозитов дифференцируются аморфное гало полимерной матрицы и интенсивные рефлексы нуль-валентного металлического серебра (рис. 3), идентифицированного путем сопоставления значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными для металлического серебра.

Формирующиеся наночастицы серебра имеют преимущественно сферическую форму, их раз-

**Рис. 2.** Спектры поглощения водных растворов нанокompозитов 1, 2, 4 (а) и 6, 7 (б). Номера спектров – по табл. 1.

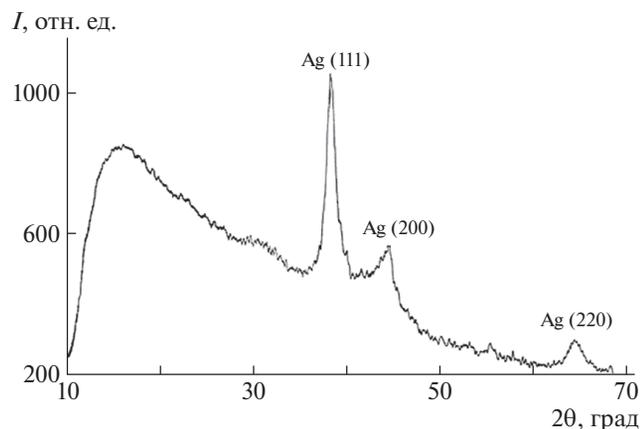


Рис. 3. Типичная дифрактограмма полимерного нанокompозита.

мерность и полидисперсность зависят от природы восстановителя (рис. 4).

При применении сильного восстановителя NaBH_4 наночастицы серебра в полимерной матрице характеризуются узкой полидисперсностью: 92% частиц имеют размеры 2–6 нм. Использование глюкозы (слабого восстановителя) приводит к формированию наночастиц размером до 26 нм с более широкой полидисперсностью.

Термостойкость полимерных нанокompозитов снижается на 50–70°C по сравнению с термостойкостью исходного ПВТ, что обусловлено каталитическими особенностями наночастиц серебра, приводящими к снижению энергии активации термодеструкции и окисления полимерной матрицы.

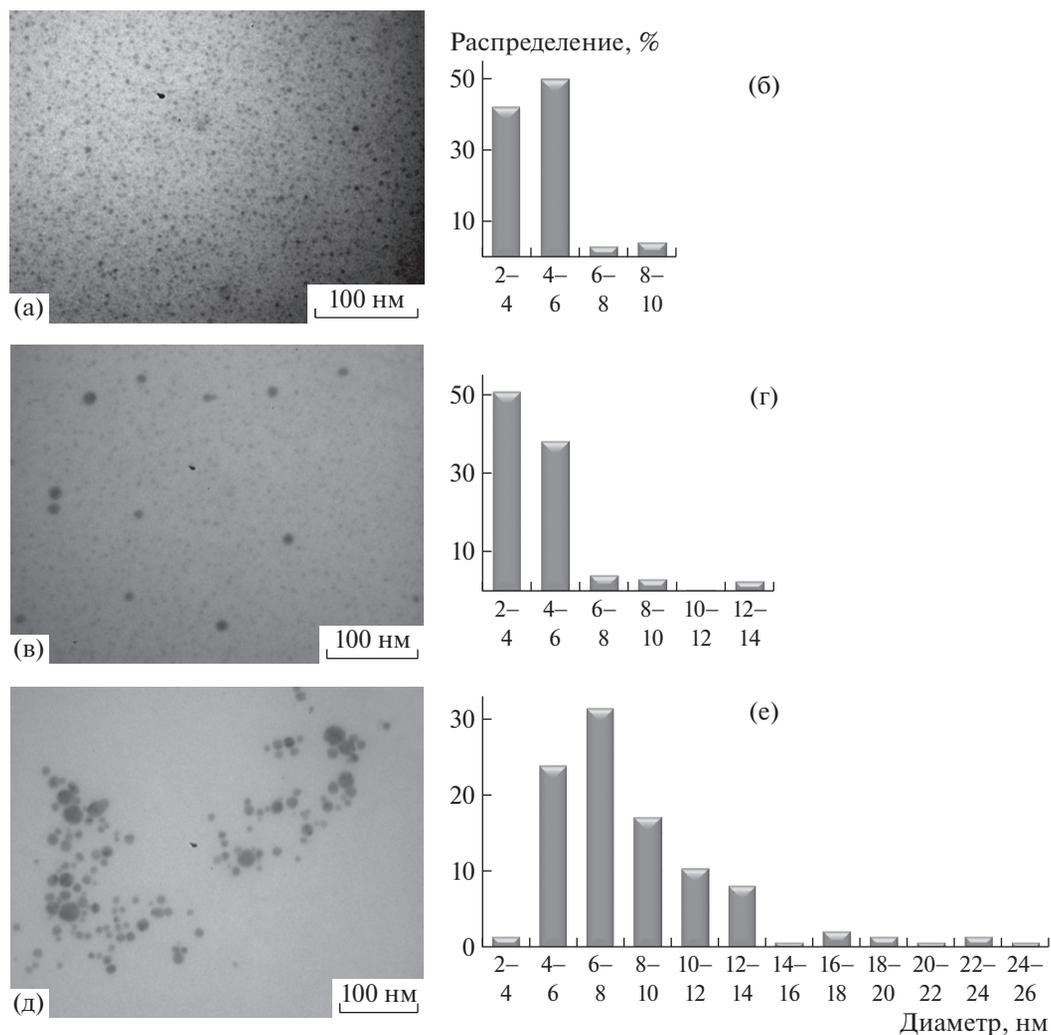


Рис. 4. Микрофотографии нанокompозитов (а, в, д) и диаграммы распределения наночастиц серебра (б, г, е) по размерам в образцах, синтезированных с использованием восстановителей NaBH_4 (а, б), формальдегида (в, г) и глюкозы (д, е).

Таблица 2. Минимальные ингибирующие (МИК) и минимальные бактерицидные (МБК) значения концентрации нанокompозита на основе ПВТ (5.0% Ag) [63]

| Микроорганизмы | МИК, мкг/мл | МБК, мкг/мл |
|--|-------------|-------------|
| <i>Escherichia coli</i> (ATCC 25922) | 0.5 | 1.0 |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (ATCC 27853) | 4.0 | 4.0 |
| <i>Klebsiella pneumonia</i> (ATCC 700603) | 4.0 | 8.0 |
| <i>Enterococcus faecalis</i> (ATCC 29212) | 4.0 | 8.0 |
| <i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 25923) | 8.0 | 16.0 |

Таблица 3. Значения TC_{50} (мг/мл) для нанокompозитов 1 (5% Ag) и 2 (7.8% Ag)

| Нанокompозит | Клетки | | | |
|--------------|--------|------|-------|------|
| | HUVEC | GF | Mcf-7 | HeLa |
| 1 | 0.63 | 0.27 | 2.34 | 0.86 |
| 2 | 0.66 | 0.03 | 0.53 | 0.02 |

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

Полученные нанокompозиты на основе ПВТ с наночастицами серебра демонстрируют высокую антимикробную активность в отношении различных грамотрицательных и грамположительных микроорганизмов [63, 69, 70–74]. Они характеризуются низкими значениями минимальной ингибирующей и минимальной бактерицидной концентрации (табл. 2).

При исследовании механизма взаимодействия нанокompозита с клетками *Escherichia coli* в течение 1–24 ч наблюдались процессы гомогенизации цитоплазмы и постепенное разрушение бактерий [63]. В процессе эксперимента нанокompозит и ПВТ оставались неизменными, не подвергались биодеградации и проявили устойчивость к микробному биоразложению.

ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Важным показателем антибактериальных Ag(0)-наноматериалов выступает степень их токсичности. Установлено, что ПВТ и нанокompозит с наночастицами серебра являются нетоксичны-

ми, так как клетки млекопитающих после инкубации с образцами оставались жизнеспособными, не изменялись морфологически и не теряли способность делиться и синтезировать коллаген [63, 75–77]. У экспериментальных животных отсутствовали симптомы интоксикации и гибели, внутренние органы не подвергались изменениям, кровоизлияний не наблюдалось. Наночастицы размерами 2–10 нм активно проникают во внутренние органы животных, накапливаясь в тканях почек (0.19 мкг/кг), печени (0.14 мкг/кг) и в мозге (0.05 мкг/кг) [75–79]. На протяжении длительного (6 месяцев) периода наблюдений не обнаружены изменения, свидетельствующие об активации апоптоза в нервных клетках [77, 78]. Нанокompозит демонстрирует химическую устойчивость, не распадается на отдельные компоненты, не встраивается в цепь биологических реакций в организме и выводится практически в неизменном виде [77, 78]. Величина летальной дозы LD_{50} для ПВТ и нанокompозита на его основе с наночастицами серебра выше 5000 мг/кг [75–77].

ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА

В работе [80] проведены комплексные исследования цитотоксических свойств полимерных нанокompозитов на основе ПВТ на нормальных и трансформированных клетках человека *in vitro*. В качестве модельных систем использованы первичные эндотелиоциты HUVEC, выделенные из пупочной вены новорожденных, первичные фибробласты GF, полученные из ткани десны человека, клетки аденокарциномы молочной железы Mcf-7 и клетки цервикальной аденокарциномы HeLa. Определены значения концентрации нанокompозитов, при которых наблюдается гибель половины клеток TC_{50} (табл. 3).

Нанокompозит НК-2 проявляет токсичность для первичных фибробластов и клеток линии HeLa. Он способен накапливаться в лакунах опухолей и увеличивать зоны некроза, существенно ухудшая условия для жизнедеятельности клеток опухоли, и является перспективным для разработки противоопухолевых препаратов.

ИММУНОМОДУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Разработка эффективных иммунобиологических препаратов является актуальным направлением в медицине. Особое внимание уделяется биологической безопасности, а именно разработке вакцин против возбудителей особо опасных инфекционных заболеваний [81, 82]. Однако из-

за токсичности и негативных побочных эффектов только незначительная часть соединений, обладающих иммуномодулирующей активностью, имеет практическую значимость [82–97]. Водорастворимые полимерные наноконпозиты на основе ПВТ с наночастицами серебра не токсичны, демонстрируют антибактериальную, цитотоксическую активность и являются перспективными для разработки современных эффективных иммуномодуляторов [65, 69, 70, 75–80].

Проведены комплексные исследования иммуномодулирующего действия указанных наноконпозитов на иммунную систему экспериментальных животных, влияние на клеточный состав периферической крови и костного мозга, а также эффективность использования при разработке вакцин для профилактики и лечения социально опасных инфекционных заболеваний, таких как чума и сибирская язва [86–94]. Установлено, что наноконпозиты не вызывают необратимых патологических изменений в паренхиматозных органах лабораторных животных, в лейкограмме, количественном содержании эритроцитов и лейкоцитов периферической крови опытных белых мышей. Уже на ранних сроках наблюдения (3–7 суток) регистрируется иммунный ответ в костном мозге животных, происходит активация грануло- и моноцитарных ростков костномозгового гемопоэза, стимулируется созревание гранулоцитов и лимфоцитов, что подтверждается увеличением содержания В-лимфоцитов и Т-хелперов в селезенке животных, а также свидетельствует о повышении защитных свойств организма [89]. Наноконпозит стимулирует выработку эффективных форм кислорода фагоцитами, в 2.5 раза повышает продукцию метаболитов оксида азота (по сравнению с контролем), способствует снижению в клетке высокотоксичных радикалов кислорода посредством активации каталитической способности супероксиддисмутазы [90]. Наноконпозит проявляет защитные свойства при инфекции, вызванной вирулентным штаммом *Y. Pestis* И-2638 у чувствительных к чуме белых мышей. Подкожное введение наноконпозита за 60 мин до заражения в дозе 10 и 100 мг/кг способствует выживаемости 30 и 50% инфицированных животных соответственно. Однократное применение наноконпозита в дозе 10 мг/кг (подкожно) за 8 суток до заражения защищает от гибели 89% животных [90].

Учитывая способность наноконпозитов на основе ПВТ повышать защитные свойства организма [87–93], изучена их эффективность в формировании его резистентности к сибирской язве [95–102]. В качестве модели были выбраны клетки системы мононуклеарных фагоцитов и полиморфноядерных лейкоцитов, а также антигенный препарат S-1 штамма *B. Anthracis* Sterene 34F₂. Проведено комплексное исследование воздей-

ствия наноконпозитов в условиях *in vitro* и *in vivo* на кислородозависимые и кислородонезависимые бактерицидные механизмы фагоцитов, восприимчивых к сибирской язве экспериментальных животных — белых мышей и морских свинок. Установлено, что наноконпозиты оказывают стимулирующее воздействие на энергетический метаболизм фагоцитов, способствуют повышению индекса стимуляции ферментов окислительного взрыва глюкозо-6-фосфатдегидрогеназа, никотинамидадениндинуклеотид фосфата и миелопероксидаза, по сравнению с контролем на 34, 46 и 12%, соответственно [94]. Происходит повышение продукции супероксиддисмутазы и метаболитов оксида азота в 1.3 и 2.5 раза соответственно, по сравнению с контролем. Наноконпозиты обладают способностью повышать активность ферментов окислительного взрыва, оказывают стимулирующий эффект на кислородонезависимый метаболизм фагоцитов и обладают выраженными антиоксидантными свойствами [94].

Таким образом, полимерные наноконпозиты на основе ПВТ с наночастицами серебра обладают иммуномодулирующей активностью, проявляют протективный эффект в отношении чумного микроба и сибирской язвы, перспективны для разработки препаратов, повышающих неспецифическую резистентность организма, служат действенными средствами иммунопрофилактики.

Представленные выше результаты свидетельствуют о высокой практической значимости ПВТ и наноконпозитов с наночастицами серебра на его основе, а также перспективности их использования при разработке материалов медицинского назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
2. *Помогайло А.Д.* // Рос. хим. журн. 2002. № 5. С. 64.
3. *Zejin A.A.* // Polymer Science C. 2016. V. 58. № 1. P. 118.
4. *Rao C.N.R., Müller A., Cheetham A.K.* Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
5. *Gorbunova M., Lemkina L.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2016. V. 104. P. 630.
6. *Zejin A.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Ivanchenko V.K., Zezina E.A., Shmakova N.A., Shvedunov V.I.* // Polymer Science C. 2011. V. 53. № 1. P. 61.
7. *Bakar A., De V.V., Zejin A.A., Abramchuk S.S., Güven O., Feldman V.I.* // Mendeleev Comm. 2012. V. 22. P. 211.
8. *Благутко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П., Михайлов Ю.И., Родионов П.П.* Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004.
9. *Панарин Е.Ф.* // Инновации. 2008. № 6 (116). С. 50.

10. *Krutuyakov Yu.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Yu., Lisichkin G.V.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 3. P. 233.
11. *Zejin A.A., Klimov D.I., Zezina E.A., Mkrtchyan K.V., Feldman V.I.* // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 169. P. 108076.
12. *Prabhu S., Poulouse E.K.* Silver Nanoparticles: Mechanism of Antimicrobial Action, Synthesis, Medical Applications, and Toxicity Effects // Int. Nano Lett. 2012. V. 2. P. 32.
13. *Nam G., Purushothaman B., Rangasamy S., Song J.M.* // Int. Nano Lett. 2016. V. 6. № 1. P. 51.
14. *Klimov D.I., Zezina E.A., Zejin S.B., Yang M., Wang F., Shvedunov V.I., Feldman V.I., Zejin, A.A.* // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 142. P. 65.
15. *Zejin A.A.* // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 6. P. 754.
16. *Gorbunova M., Lemkina L., Borisova I.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 105. P. 426.
17. *Duval R.E., Gouyau J., Lamouroux E.* // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 12. P. 1775.
18. *Yin I.X., Zhao I.S., Mei M.L., Lo E.C., Tang J., Li Q., So L.Y., Chu C.H.* // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 3207.
19. *Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S., Mei M.L., Li Q., Chu C.H.* // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 2555.
20. *Das C., Paul S.S., Saha A., Singh T., Saha A., Im J., Biswas G.* // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 9301.
21. *Huang M., Ye K., Hu T., Liu K., You M., Wang L., Qin H.* // Int. J. Nanomed. 2021. V. 16. P. 1345.
22. *Pozdnyakov A., Emel'yanov A., Kuznetsova N., Ermakova T., Bolgova Y., Trofimova O., Albanov A., Borodina T., Smirnov V., Prozorova G.* // Synlett. 2015. V. 27. P. 900.
23. *Kuznetsova N.P., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F.* // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. P. 2509.
24. *Ermakova T.G., Shaulina L.P., Kuznetsova N.P., Volkova L.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F.* // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. P. 35.
25. *Prozorova G., Kuznetsova N., Shaulina L., Bolgova Y., Trofimova O., Emel'yanov A., Pozdnyakov A.* // J. Organomet. Chem. 2020. V. 916. P. 121273.
26. *Galdiero S., Falanga A., Vitiello M., Cantisani M., Marra V., Galdiero M.* // Molecules. 2011. V. 16. P. 8894.
27. *Jeremiah S.S., Miyakawa K., Morita T., Yamaoka Y., Ryo A.* // Biochem. Biophys. Res. Comm. 2020. V. 533. P. 195.
28. *Das C., Paul S.S., Saha A., Singh T., Saha A., Im J., Biswas G.* // Int. J. Nanomed. 2020. V. 15. P. 9301.
29. *Мелешко А.А., Афиногенова А.Г., Афиногенов Г.Е., Спиридонова А.А., Толстой В.П.* // Инфекция и иммунитет. 2020. Т. 10. № 4. С. 639.
30. *Gorbunova M., Lemkina L., Lebedeva I., Kisel'kov D., Chekanova L.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2017. V. 28. P. 40.
31. *Tsvileva O.M., Perfilova A.I., Ivanova A.A., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F.* // J. Polym. Environ. 2021. V. 29. P. 1287.
32. *Gorbunova M.N., Kisel'kov D.M., Nebogatikov V.O.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. P. 320.
33. *Gorbunova M., Lemkina L., Eroshenko D., Gileva K.* // Polym. Adv. Technol. 2019. V. 30. P. 336.
34. *Hopff H., Lippay M.* // Makromol. Chem. 1963. V. 66. P. 157.
35. *Lonza S.A.* // Chem. Abstr. 1965. V. 62. P. 13270.
36. *Lippay M.* // J. Appl. Chem. 1965. V. 15. № 3. P. 310.
37. *Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф.* // Б.И. 1979. № 6. С. 85.
38. *Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин Ал.Ал., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Ениколопан Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
39. *Кири Ю.Э.* Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды: синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998.
40. *Лопырев В.А., Татарова Л.А., Вакульская Т.И., Ермакова Т.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 221.
41. *Тсупина Н.А., Kizhnyayev V.N., Pokatilov F.A., Smirnov A.I.* // Polymer Science B. 2003. V. 45. № 1–2. P. 41.
42. *Kizhnyayev V.N., Tsupina N.A., Smirnov A.I.* // Polymer Science A. 2003. V. 45. № 8. P. 735.
43. *Мазяр Н.Л.* Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
44. *Лопырев В.А., Кашик Т.Н., Протасова Л.Е., Ермакова Т.Г., Воронков М.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 594.
45. *Лопырев В.А., Кашик Т.Н., Ермакова Т.Г., Бродская Э.И.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 1. С. 149.
46. *Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Кедрина Н.Ф., Касикин В.А., Новиков Д.Д., Лопырев В.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 697.
47. *Тагер А.А., Сафронов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
48. *Сафронов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
49. *Сафронов А.П., Тагер А.А., Войт В.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Шаглаева Н.С.* // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2360.
50. *Лопырев В.А., Салауров В.Н., Курочкин В.Н., Татарова Л.А., Ермакова Т.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 145.
51. *Кокорин А.И., Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кузнецова Н.П., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Кабанов В.А.* // Высокомолекул. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
52. *Воронков М.Г., Лопырев В.А., Кухарская Э.В., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А.* // ЖПХ. 1985. Т. 58. № 1. С. 190.
53. *Зинченко В.И., Макаров А.С., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А.* // Пиво и напитки. 1999. № 4. С. 58.
54. *Зинченко В.И., Макаров А.С., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А.* // Хранение и переработка сельхоз. сырья. 2000. № 3. С. 29.

55. Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П. // Наука производству. 2003. № 6. С. 55.
56. Мазяр Н.Л., Анненков В.В., Круглова В.А. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2000. № 12. С. 2047.
57. Мансурова Л.А., Скорнякова А.Б., Севастьянова Н.А., Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Казимировская В.Б., Слуцкий Л.И. // Хим.-фарм. журн. 1991. № 8. С. 22.
58. Zezin A.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Zezina E.A., Feldman V.I., Abramchuk S.S., Pozdnyakov A.S. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 158.
59. Pozdnyakov A.S., Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Bolgova Y.I., Trofimova O.M., Prozorova G.F. // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. P. 121352.
60. Farooq T. // Advances in Triazole Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 223.
61. Zezina E.A., Emel'yanov A.I., Pozdnyakov A.S., Prozorova G.F., Abramchuk S.S., Feldman V.I., Zezin A.A. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 115.
62. Pozdnyakov A.S., Ivanova A.A., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F. // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 715.
63. Hameed A., Farooq T. // Advances in Triazole Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 143.
64. Shurygina I.A., Prozorova G.F., Trukhan I.S., Rorzhova S.A., Fadeeva T.V., Pozdnyakov A.S., Dremina N.N., Emel'yanov A.I., Kuznetsova N.P., Shurygin M.G. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1477.
65. Myachina G.F., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Sukhov B.G., Trofimov B.F. // Dokl. Chem. 2008. V. 420. P. 123.
66. Prozorova G.F., Korzhova S.A., Kon'kova T.V., Ermakova T.G., Pozdnyakov A.S., Sukhov B.G., Arsent'ev K.Yu., Likhoshvai E.V., Trofimov B.A. // Dokl. Chem. (Engl. Transl.). 2011. V. 437. № 1. P. 47.
67. Прозорова Г.Ф., Коржова С.А., Конькова Т.В., Ермакова Т.Г., Поздняков А.С., Сапожников А.Н., Пройдакова О.А., Сухов Б.Г., Арсентьев К.Ю., Лихошвай Е.В., Трофимов Б.А. // ЖСХ. 2010. Т. 51. С. 109.
68. Tikhonov N.I., Khutsishvili S.S., Larina L.I., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Prozorova G.F., Vashchenko A.V., Vakulskaya T.I. // J. Mol. Struct. 2019. V. 1180. P. 272.
69. Prozorova G.F., Korzhova S.A., Kon'kova T.V., Pozdnyakov A.S., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Vereshchagina S.A., Trofimov B.A. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 671.
70. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Kuznetsova N.P., Korzhova S.A., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Fadeeva T.V., Sosedova L.M. // Int. J. Nanomed. 2014. V. 9. P. 1883.
71. Saliev T., Baiskhanova D.M., Akhmetova A., Begimbetova D.A., Akishev M., Kulsharova G., Molkenov A., Nurgozhin T., Alekseyeva T., Mikhailovsky S. // Electromagn. Biol. Med. 2019. V. 38. P. 21.
72. Ivask A., Kurvet I., Kasemets K., Blinova I., Aruoja V., Suppi S., Vija H., Käkinen A., Titma T., Heinlaan M., Visnapuu M., Koller D., Kisand V., Kahru A. // PLoS ONE. 2014. V. 9. № 7. P. e102108.
73. Ávalos A., Haza A.I., Morales P. // Folia Biol. 2015. V. 61. P. 33.
74. Bacali C., Baldea I., Moldovan M., Carpa R., Olteanu D.E., Filip G.A., Nastase V., Lascu L., Badea M., Constantiniuc M., Badea F. // Clin. Oral. Investig. 2020. V. 24. P. 2713.
75. Novikov M.A., Titov E.A., Vokina V.A., Yakimova N.L., Sosedova L.M., Korzhova S.A., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Proydakova O.A., Ermakova T.G., Prozorova G.F. // Acta Biomed. Scientifica. 2012. № 2. Part 2. P. 121.
76. Prozorova G.F., Pozdnyakov A.S., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Novikov M.A., Titov E.A., Sosedova L.M. // Russ. Chem. Bull. 2014. V. 63. № 9. P. 2126.
77. Sosedova L.M., Novikov M.A., Titov E.A. // Токсикологический вестник. 2016. Т. 141. № 6. С. 48.
78. Novikov M.A., Titov E.A., Vokina V.A., Sosedova L.M. // Acta Biomed. Scientifica. 2018. V. 3. № 6. P. 150.
79. Sosedova L.M., Novikov M.A., Titov E.A., Pozdnyakov A.S., Korzhova S.A., Ermakova T.G., Prozorova G.F. // Pharm. Chem. J. 2019. V. 52. № 11. P. 912.
80. Morozkin E.S., Zaporozhchenko I.A., Kharkova M.V., Cherepanova A.V., Laktionov P.P., Vlasov V.V., Sukhov B.G., Prozorova G.F., Trofimov B.A., Khvostov M.V., Tolstikova T.G. // Chem. Sustainable Development. 2013. V. 21. P. 147.
81. Зверев В.В., Семенов Б.Ф., Хаитов Р.М. Вакцины и вакцинация: национальное руководство. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2011.
82. Медуницин Н.В. Вакцинология. М.: Триада-Х, 2010.
83. Петров Р.В., Хаитов Р.М. Иммуногены и вакцины нового поколения. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2011.
84. Немировская Т.И., Ковтун В.П., Абрамцева М.В., Александрова Н.В., Тарасов А.П., Салахова Р.Д., Волков В.А., Меркулов В.А. // Биопрепараты. Профилактика, диагностика, лечение. 2014. Т. 51. № 3. С. 19.
85. Смирнов В.С. Профилактика и лечение гриппа и острых респираторных вирусных инфекций. СПб.: АЙСИНГ, 2012.
86. Дубровина В.И., Витязева С.А., Коновалова Ж.А., Старовойтова Т.П., Мухтургин Г.Б., Сухов Б.Г., Прозорова Г.Ф., Александрова Г.П. // Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. Т. 4. № 3 (12). С. 31.
87. Витязева С.А., Старовойтова Т.П., Дубровина В.И., Коновалова Ж.А. // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. 2012. Т. 87. № 5–2. С. 103.
88. Войткова В.В., Дубровина В.И., Витязева С.А., Старовойтова Т.П., Балахонов С.В. // Эпидемиология и вакцинопрофилактика. 2013. № 6 (73). С. 89.
89. Войткова В.В., Дубровина В.И., Витязева С.А., Старовойтова Т.П., Корытов К.М., Балахонов С.В. // Бюлл. ВСНЦ СО РАМН. 2014. № 5 (99). С. 52.
90. Prozorova G.F., Korzhova S.A., Pozdnyakov A.S., Emel'yanov A.I., Ermakova T.G., Dubrovina V.I. // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 1437.
91. Дубровина В.И., Балахонов С.В., Войткова В.В., Витязева С.А., Старовойтова Т.П., Корытов К.М., Прозорова Г.Ф., Александрова Г.П., Колесников С.И. // Бюлл. экспериментальной биологии и медицины. 2016. Т. 162. № 11. С. 621.

92. Иммуномодулирующее действие металлосодержащих наноконструкций / Под ред. С.В. Балахонова. Иркутск: Мегапринт, 2017.
93. *Dubrovina V.I., Balakhonov S.V., Voitkova V.V., Vityazeva S.A., Starovoitova T.P., Korytov K.M., Prozorova G.F., Aleksandrova G.P., Kolesnikov S.I.* // Bull. Exp. Biol. Med. 2017. V. 162. № 11. P. 666.
94. Клеточные и гуморальные факторы иммунитета в патогенезе сибирской язвы / Под ред. С.В. Балахонова. Иркутск: ИНЦХТ, 2018.
95. *Черкасский Б.Л.* Эпидемиология и профилактика сибирской язвы. М.: ИнтгерСЭН, 2002.
96. *Воробьев А.А., Миронов А.Ю.* // Альманах клинической медицины. 2009. № 21. С. 17.
97. *Онищенко Г.Г.* // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2006. № 3. С. 58.
98. *Hahn U.K., Aichler M., Boehm R., Beyer W.* // Vaccine. 2006. V. 24. № 21. P. 4595.
99. *Chitlaru T., Gat O., Grosfeld H., Inbar I., Gozlan Y., Shafferman A.* // Infect. Immun. 2007. V. 75. № 6. P. 2841.
100. *Cybulski R.J. jr., Sanz P., O'Brien A.D.* // Mol. Asp. Med. 2009. V. 30. № 6. P. 490.
101. *Jesus S., Borges O.* // World J. Vaccines. 2011. № 1. P. 79.
102. *Попова П.Ю., Микшиус Н.И.* // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2016. № 1. С. 79.