

**ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МАКРОМАЛЕКУЛ**

А. А. Берлин

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1189
I. Внутримолекулярные превращения макромолекул	1192
II. Реакции макромолекул с низкомолекулярными веществами, не сопровождающиеся ростом полимерных цепей	1196
1. Реакции замещения	1196
2. Реакции функциональных групп макромолекул	1198
3. Реакции присоединения к двойным связям макромолекул	1203
III. Реакции роста полимерных цепей при взаимодействии концевых групп макромолекул (блок-полимеризация)	1204
1. Синтез блок-сополимеров линейной структуры	1205
2. Блок-сополимеры пространственной структуры	1210
IV. Реакции внутримолекулярных групп и активных центров макромолекул, сопровождающиеся ростом полимерной цепи	1215
1. Привитая полимеризация	1215
2. Синтез привитых сополимеров методом передачи цепи	1216
3. Привитая сополимеризация полимеров, содержащих в макромолекулах активные центры	1220
4. Привитая сополимеризация непредельных полимеров. Трехмерные сополимеры	1221
5. Синтез привитых сополимеров методом поликонденсации и ступенчатой полимеризации	1222
6. Реакции сшивания	1223

ВВЕДЕНИЕ

Развитие синтетической химии привело к созданию огромного многообразия полимерных веществ, различающихся химическим строением и пространственной структурой макромолекул.

По мере накопления экспериментального материала по превращению мономерных веществ в высокополимеры перед исследователями все с большей остротой возникала проблема исследования строения и химических превращений макромолекул под воздействием различных химических, физических и механических факторов.

Работы в этом направлении стимулировались, в первую очередь, нуждами промышленности, заинтересованной в направленной модификации свойств полимеров и получении всесторонних данных об эксплуатационных характеристиках различных полимерных материалов.

Решение проблем модификаций свойств полимеров делало необходимым, в свою очередь, расширение работ по созданию методов, позволяющих осуществлять необходимые химические превращения макромолекул с целью получения материалов с заранее заданными свойствами.

Изыскание методов модификации свойств полимеров, особенно за последние 10—15 лет, привело к созданию новых синтетических приемов, позволяющих осуществлять взаимопереходы между различными классами полимеров, вводить различные атомы и группы в макромолекулы, «гибридизировать» макромолекулы путем химических прививок и сочетаний различных блоков, резко изменять свойства полимеров путем внутримолекулярной циклизации, частичной деструкции, введения соответствующих атомов и групп.

Накопившийся к настоящему времени обширный экспериментальный материал по химическим превращениям макромолекул¹, делает необходимым создание рациональной классификации, позволяющей не только систематизировать, но и наметить новые пути модификации свойств полимеров.

В основу такой классификации целесообразно положить общий принцип, указывающий, за счет каких процессов достигается изменение состава, структуры и свойств макромолекул. В соответствии с этим все многообразие реакций полимерных веществ мы считаем возможным объединить в 4 основные группы:

I. Внутримолекулярные превращения макромолекул.

II. Реакции атомов, функциональных групп и активных центров макромолекул, не сопровождающиеся ростом полимерных цепей.

III. Реакции роста полимерных цепей, вследствие взаимодействия концевых атомов, групп и активных центров * макромолекул (блок-сополимеризация).

IV. Реакции роста полимерных цепей вследствие химических превращений внутримолекулярных групп и активных центров макромолекул.

К группе I мы относим реакции дегидрирования, дегидрохлорирования, дегидратации и другие процессы отщепления, а также реакции внутримолекулярной циклизации. В результате этих превращений изменяется строение и конфигурация основной цепи без существенного изменения степени полимеризации.

В группе II следует объединить химические превращения макромолекул, затрагивающие реакционноспособные атомы и функциональные группы основной цепи при реакции с низкомолекулярными веществами. К таким процессам относятся реакции присоединения к двойным связям макромолекул (гидрохлорирование, галоидирование, гидрирование, гидратация и т. п.), реакции замещения атомов полимерных цепей или боковых групп макромолекул (сульфирование, галоидирование, алкилирование, хлорметилирование и т. п.) и многочисленные химические превращения функциональных и других реакционноспособных групп макромолекул.

К группе III относятся реакции взаимодействия концевых групп или активных центров полимерных молекул с мономерными или полимерными веществами, приводящие к получению высокополимерных цепей, состоящих из повторяющихся участков цепи — блоков, имеющих определенный размер, состав и строение.

данный размер, состав и строение.

Группа IV процессов химических превращений макромолекул включает реакции, протекающие вследствие взаимодействия полимеров, содержащих активные центры вдоль полимерной цепи со способными к полимеризации мономерами или реакционноспособными полимерными веществами.

При таких процессах образуются разветвленные или трехмерные высокомолекулярные соединения, известные под названием привитых сополимеров. К этой же группе следует отнести реакции «шивания» макромолекул, протекающие в результате взаимодействия активных центров, двойных связей и функциональных групп макромолекул.

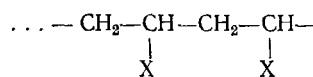
Предложенная классификация реакций макромолекул в значительной степени носит условный характер ввиду того, что многие химические превращения полимеров происходят по сложному механизму, включающему на отдельных стадиях процессы различного типа.

Химические превращения макромолекул могут протекать как по молекулярному, так и по ионному или радикальному механизмам.

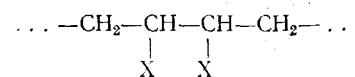
* Активные центры макромолекул — атомы с неспаренными электронами или группировки, способные образовывать свободные радикалы.

Величина энергии активации, необходимая для реакций соответствующих функциональных групп и атомов полимерных цепей, практически не отличается от величины энергии, необходимой для протекания таких же реакций мономерных веществ, близких по своему строению к строению звеньев полимера¹. Тем не менее, в большинстве случаев реакции функциональных групп и самих макромолекул протекают со значительно меньшей скоростью, чем в случае аналогичных низкомолекулярных веществ. Это объясняется тем, что реакции с участием полимерных цепей протекают более сложно, так как на скорость реакции оказывают влияние межмолекулярные силы, форма и гибкость макромолекул и другие факторы, изменяющие значение предэкспоненциального члена в уравнении Аррениуса.

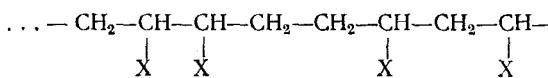
При полимеризации непредельных мономеров образуются изомеры, в которых принципиально возможно различное чередование функциональных групп:



1,3-структура (альтернирующее расположение групп)



1,2-структура (вицинальное расположение групп)



Смешанные структуры

Выяснение вопроса о факторах, влияющих на образование той или иной структуры полимерной цепи, имеет фундаментальное значение для выяснения связи между строением и реакционноспособностью макромолекул. Для понимания этого пока еще не изученного вопроса необходимо учитывать, что образование 1,2-структур требует преодоления сил взаимного отталкивания и, следовательно, связано с большими энергетическими затратами, чем образование 1,3-структур.

Отсюда следует, что повышение температуры полимеризации должно сказываться не только на значении средней степени полимеризации, но и на структурной изомерии высокополимеров. При более жестких режимах полимеризации возрастает вероятность возникновения вицинального расположения заместителей, что должно повысить внутреннюю энергию и реакционноспособность полимера.

Имеющиеся экспериментальные данные подтверждают высказанные теоретические положения. Так, в последнее время показано, что относительное количество 1,2- и 1,3-структур поливинилового спирта и поливинилхлорида изменяется в зависимости от условий получения полимера и что наличие даже сравнительно малого количества 1,2-структур оказывает большое влияние на химические свойства высокомолекулярных соединений¹. Исследование строения поливинилового спирта, полученного омылением поливинилацетата, синтезированного при 35 и 50°, показало, что соотношение 1,2- и 1,3-структур в первом продукте не превышает 1 : 110, а во втором достигает 1 : 50. Поливиниловый спирт, обожженный вицинальной структурой, содержит группировку 1,2-гликоля и легко претерпевает окислительную деструкцию при действии воздуха или HJO_4 .

Синтезированный путем хлорирования полибутадиена — 1,4-вицинальный поливинилхлорид характеризуется пониженной термической стойкостью, способен к отщеплению HCl и образованию нерастворимого продукта при незначительном нагревании или даже при повторном растворении². Частично дегидрохлорированный полидихлорбутадиен содержит изолированные и сопряженные двойные связи.

Наряду со структурной изомерией на реакционноспособность и направление химических превращений макромолекул должна оказать влияние также пространственная изомерия.

К сожалению, в настоящее время этот важный вопрос остается не изученным, хотя он представляет не меньший научный и практический интерес, чем исследование физических и механических свойств стереорегулярных полимеров.

I. ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Инtramолекулярные превращения в цепях макромолекул протекают вследствие отщепления реакционноспособных атомов и групп или внутримолекулярной циклизации при термических, фото- и радиационных воздействиях, а также при действии на полимеры кислот, оснований, комплексообразующих солей и некоторых других реагентов.

Реакции внутримолекулярного отщепления представляют большой научный и практический интерес, так как могут быть направлены на получение полимеров с системой сопряженных связей (поливинилены).

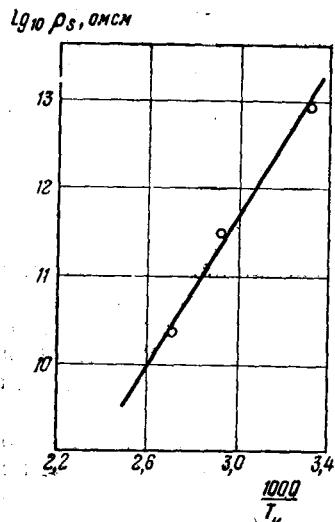


Рис. 1. Зависимость электрического сопротивления от температуры для продукта дегидрохлорирования поливинилиденхлорида

этих материалов уменьшают свое электрическое сопротивление на один порядок при нагревании до 60—70°⁵.

Недавно проведена работа по превращению поливинилиденхлорида и его сополимеров в поливинилены⁶. Отщепление HCl осуществлялось при нагревании с кипящим морфолином или спиртовой щелочью под вакуумом в атмосфере N₂. В результате такой обработки получаются нерастворимые темноокрашенные полимеры, содержащие от 7,3 до 17,5% связанного хлора с величиной магнитной проницаемости $+1,56 \cdot 10^6$, что соответствует магнитному моменту 1,19 магнетонов бора или одному свободному электрону на каждые 18 углеродных атомов вдоль цепи сопряжения. Элементарный анализ и данные ИК-спектров дали основания для предположения о наличии в полимере CH₂ и CCl₂-групп, что указывает на наличие участков с нарушенным сопряжением в полимерных цепях.

Зависимость электрического сопротивления от температуры для продукта дегидрохлорирования поливинилиденхлорида

показана на рис. 1. В таких полимерах должны проявляться особенности так называемой «металло-ковалентной» связи², обусловливающей высокую теплостойкость, повышенную электропроводимость и магнитные свойства полимера²⁻⁶.

Получение растворимого поливинилена наиболее легко осуществляется при отщеплении HBr от поливинилбромида при действии спиртовой щелочи или органических оснований⁵.

Аналогичное превращение можно осуществить также термической дегидратацией поливинилового спирта. Переход от поливинилбромида и поливинилового спирта к поливиниленам осуществляется путем термической или химической обработки этих полимеров в виде волокон и пленок.

Образующиеся при этих реакциях окрашенные в темно-коричневые тона поливинилены в ориентированном состоянии обладают высоко выраженным дихроизмом и полупроводниковыми свойствами; пленки

приведена на рис. 1, из которого видно, что эти вещества проявляют полупроводниковые свойства, по-видимому, обусловленные делокализацией π -электронов в цепи сопряжения.

Превращение галоидсодержащих полимеров в поливинилены коричневого тона может быть вызвано также их облучением ультрафиолетовыми лучами⁷.

Образование хромофорных полиеновых групп при облучении поливинил- или поливинилиденхлорида резко ускоряется при введении в полимер стеарата Al или Fe. Каталитическая роль указанных солей объясняется тем, что отщепляющаяся под действием света HCl взаимодействует с Al и Fe с образованием соответствующих галогенидов, являющихся активными катализаторами дегидрохлорирования.

Способность галоидсодержащих полимеров образовывать окрашенные продукты дегидрохлорирования с успехом используется при приготовлении светочувствительных пластмасс и покрытий, позволяющих получать фотографическое изображение непосредственно на поверхности изделия⁸.

Химизм процессов фотографирования на пластмассе можно представить следующей схемой:

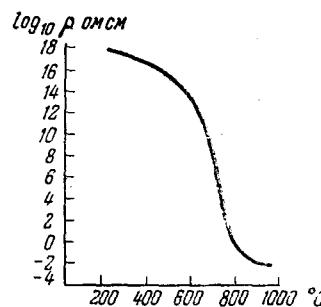
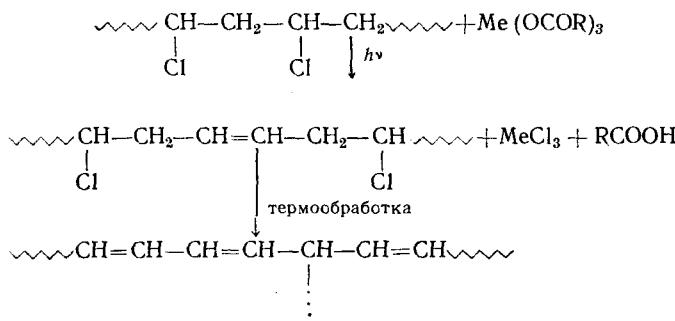


Рис. 2. Удельное электрическое сопротивление продукта окислительного пиролиза поли-*t*-дивинилбензола в зависимости от температуры пиролиза

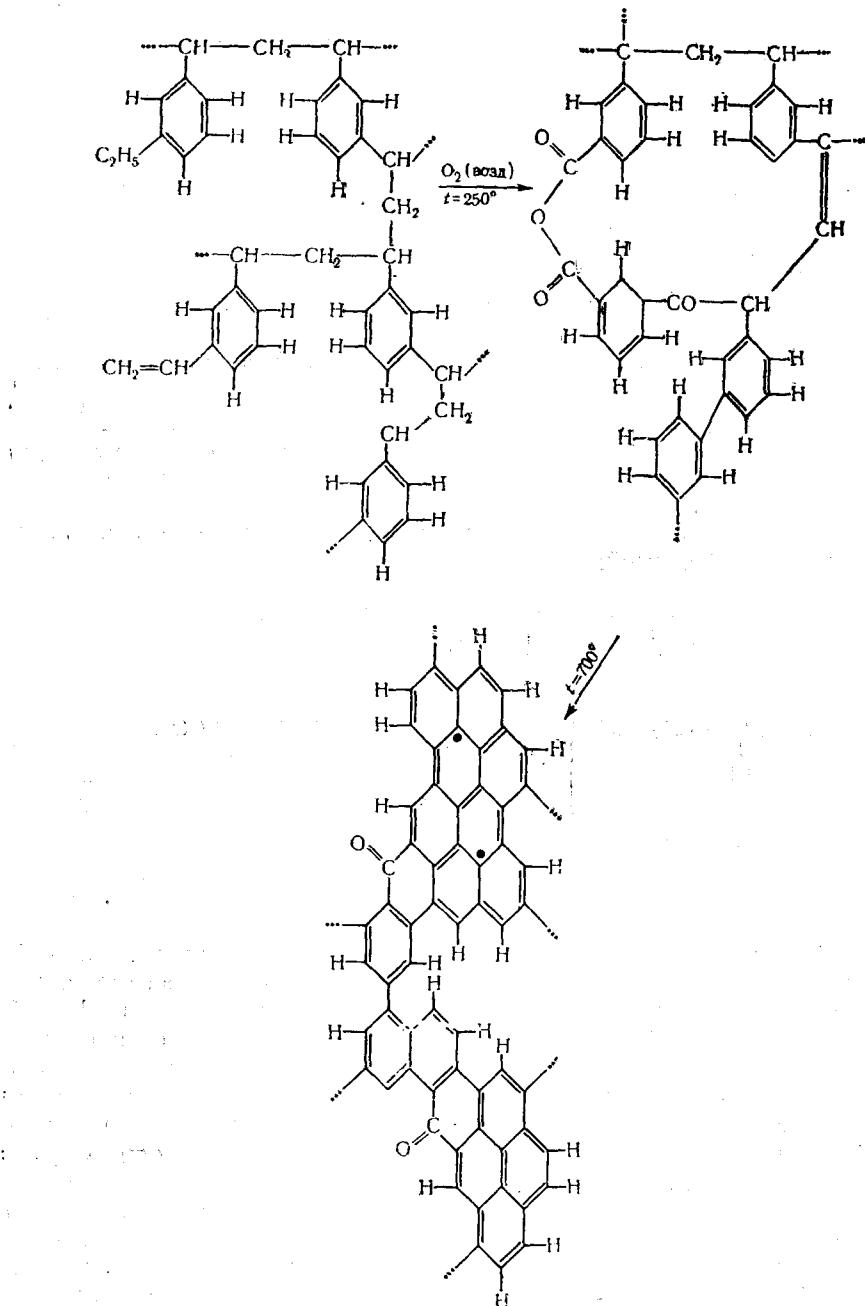
При облучении поливинилхлорида, содержащего стеараты Al или Fe, видимым светом, связи, неустойчивые по отношению к соответствующей части спектра, ослабляются, что приводит к отщеплению HCl и образованию хлоридов Fe³⁺ или Al³⁺. Увеличение интенсивности облучения ускоряет реакцию дегидрохлорирования и, следовательно, повышает количество образующихся хлоридов, являющихся катализаторами этого процесса. Последующий прогрев облученного материала приводит к быстрому дегидрохлорированию, образованию хромофорных групп и появлению окраски.

Значительный теоретический и практический интерес представляют процессы ароматизации, протекающие при пиролизе некоторых трехмерных полимеров. Такие вещества были получены при пиролизе поливинилбензола, а также сополимеров *t*-дивинилбензола с *t*-этилстиролом⁹ (см. схему на стр. 1094).

Максимальное повышение электропроводности достигается при пиролизе полимера *t*-дивинилбензола при 600—700°, когда образуются полиароматические соединения с системой сопряженных связей⁹ (см. рис. 2).

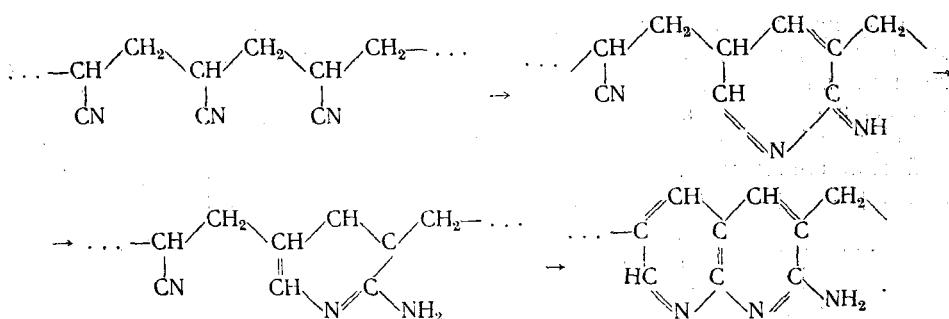
Весьма интересная внутримолекулярная реакция протекает при длительном нагревании полиакрилонитрила при 200° (до 500°). Так, при экспозиции полиакрилонитрильного волокна в течение многих часов

при 200° ткань становится черной и блестящей. При этом полимер теряет растворимость. Обработанная таким образом ткань становится более хрупкой и менее прочной, но все же пригодной для ряда практических применений.



сских применений. Любопытно отметить, что такая ткань не повреждается пламенем бунзеновской горелки и может быть использована при $300-400^\circ$ ¹⁰.

Предполагается, что в процессе нагрева полиакрилонитрила протекают реакции окислительного дегидрирования и внутримолекулярной циклизации, приводящие к получению полимеров с системой сопряженных связей¹⁰:

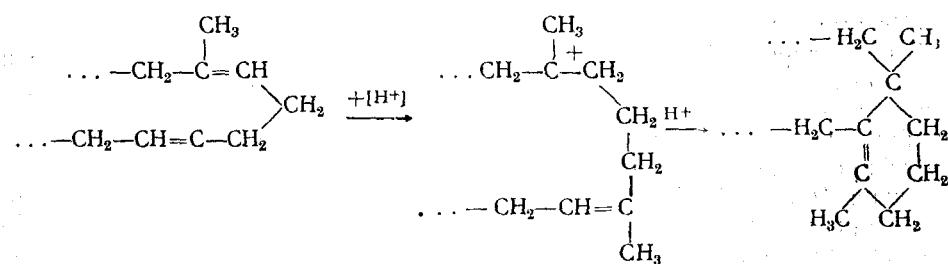


Продукты термической обработки полиакрилонитрила содержат неспаренные делокализованные электроны¹¹. Удельная электропроводность таких полимеров резко уменьшается с повышением температуры выше 300°. В этом отношении продукты термоокислительной деструкции полиакрилонитрила ведут себя аналогично полифениленам¹² и полиарилвиниленам¹²⁻¹⁴, а также вышеописанным типам полимеров с сопряженными связями.

Таким образом, создание рациональных методов превращения насыщенных полимеров в поливинилены или ароматические соединения открывает новые возможности модификации свойств полимеров и, в первую очередь, придания им повышенной теплостойкости, электропроводности, оптической и электрической анизотропии и ряда других специальных свойств.

Внутримолекулярная циклизация протекает в тех случаях, когда в состав макромолекул входят реакционноспособные группы, расположенные на расстояниях, необходимых для образования при их взаимодействии пяти- или шестичленных циклов. Ввиду того что при таких процессах образуются циклические структуры, жесткость макромолекул резко увеличивается, что влечет за собой повышение температуры стеклования и вязкого течения полимера. Наряду с этим, в некоторых случаях процесс внутримолекулярной циклизации позволяет повышать адгезионные свойства и придавать материалу ряд новых свойств.

Примером интрамолекулярной циклизации является получение так называемого «циклоацетала». Как известно, при медленном нагревании или обработке натурального каучука серной кислотой, сульфокислотами, сульфурилхлоридом, Sn^{IV}-хлористоводородной кислотой, каучук превращается в твердый и хрупкий продукт, находящий применение для производства kleев и защитных покрытий⁵¹:

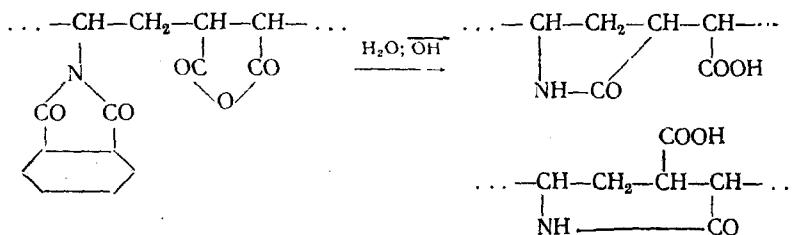


При наличии в макромолекулах гидроксильных и карбоксильных групп возможна внутримолекулярная лактонизация. Так, при действии спиртового раствора минеральной кислоты на сополимер малеинового ангидрида и винилацетата образуются γ - и δ -лактонные циклы¹⁶.

Увеличение жесткости цепей вследствие внутримолекулярной лактонизации обусловливает увеличение предела прочности на разрыв и снижение разрывного удлинения полимера.

Образование лактамных циклов в макромолекулах различных полимерных веществ осуществлено сравнительно недавно. Внутримолекулярная лактамизация возможна для полимеров, содержащих группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ или группы, легко их образующие¹⁷.

Простейшим примером такого рода превращений является взаимодействие сополимера винилфталимида и малеинового ангидрида с водными растворами четвертичных аммониевых оснований:



Значительный теоретический и практический интерес представляет недавно разработанная реакция внутримолекулярной лактамизации, основанная на использовании классической реакции Курциуса¹⁸.

При проведении этой реакции образуется большое количество звеньев бутиrolактама, однако полного превращения не наблюдается, вследствие чего остается более 10% неизмененных карбоксильных или изоциановых групп.

Лактамизированные полимеры начинают привлекать внимание технологов, так как по своим свойствам они напоминают полимеры винилпирролидона (винилбутиrolактама)¹⁹ и, следовательно, могут найти применение в медицине (заменитель кровяной сыворотки) и технике (аппетиты, загустители, эмульгаторы).

При размыкании лактамных колец получаются полимеры, содержащие одновременно кислые и основные группы. Они находят применение в качестве ионообменных смол.

II. РЕАКЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, НЕ СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РОСТОМ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Из большого многообразия реакций макромолекул, протекающих без существенного увеличения длины основной (или боковой) цепи, мы остановимся лишь на тех из них, которые были разработаны или приобрели значение за последние 8—10 лет.

I. РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

Весьма перспективным методом модификации полимеров является реакция хлорсульфирования. Введение в макромолекулы полиэтилена и ряда других полимерных олефинов групп $-\text{SO}_2\text{Cl}$ позволяет получить различные продукты, способные к вулканизации и образованию теплостойких, прочных и химически стойких полимерных материалов²⁰. Хлорсульфирование полиэтилена осуществляется путем взаимодействия полиэтилена (M_{cp} 20 000) с SO_2 и Cl_2 . В процессе реакции наряду с хлорсульфированием происходит хлорирование полиэтилена, благодаря чему образующийся продукт содержит 1,3—1,75% серы, связанной в виде групп SO_2Cl , и 26—29% хлора.

Исследование инфракрасных спектров и химический анализ хлорсульфополиэтилена показывают, что одна сульфохлоридная группа и один атом Cl приходятся на 90 и 7 атомов углерода соответственно.

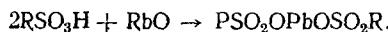
Наличие групп SO_2Cl делает хлорсульфополиэтилен способным к многочисленным реакциям, используемым при получении различных сульфопроизводных и вулканизаторов²¹. Так, при действии алкиламинов (например, *n*-бутиламина) на 10%-ный раствор хлорсульфополиэтиле-

на в толуоле при 25° в течение 24 час. образуется сульфоамидное производное:



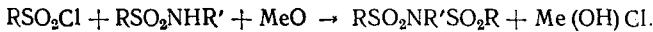
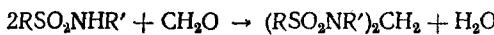
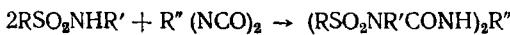
При проведении этой реакции в более концентрированных растворах наблюдается застудневание массы вследствие межмолекулярной ассоциации сульфамидных групп. Получающийся студень растворим в толуоле и бутиламине.

При взаимодействии хлорсульфополиэтилена с окислами двух- или многовалентных металлов в присутствии следов воды при 25—150°, вследствие образования поперечных солевых связей²², образуются нерастворимые теплостойкие продукты:



Аналогичные реакции протекают также при взаимодействии сухого полимера с органическими ди- или полиаминами при комнатной или повышенной температуре²³.

Амидные производные хлорсульфополиэтилена при повышенных температурах активно взаимодействуют с изоцианатами, альдегидами, а также с самим хлорсульфополиэтиленом²¹:



Вулканизация хлорсульфополиэтилена может быть проведена при участии меламина, солей многовалентных металлов, обычных ускорителей (меркаптобензоизоазол, тиурам и т. п.), хинонов, бензидина. Однако указанные ароматические соединения способны реагировать с группами SO_2Cl лишь при сравнительно высоких температурах (125—150°).

Хлорсульфированный полиэтилен («гиполон») растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Вулканизаты гиполона (содержащие 40 г PbO или 20 г MgO на 100 г полимера) обладают высокой стойкостью к окислителям (например, озону), химической стойкостью, к свету и атмосферным воздействиям. Прочность на разрыв таких композиций без применения наполнителей достигает 240—250 кг/см² при удлинении 200—600 %. Нагревание гиполона при 190—200° в течение 5—10 час. снижает разрывное удлинение до 100 кг/см². Такое же снижение удлинения после тепловой обработки при 170° наступает лишь через 10 суток, а при нагреве до 120° почти через три месяца. Эти данные показывают, что по прочности и теплостойкости гиполон превосходит резины многих типов.

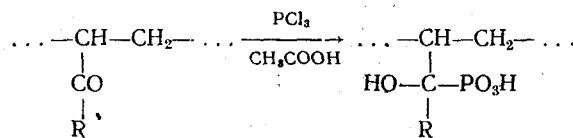
По электроизоляционным свойствам гиполон занимает промежуточное положение между натуральным каучуком и неопреном. Гиполоновая электроизоляция может с успехом применяться при температурах до 125°.

Вулканизаты хлорсульфированного полиэтилена находят возрастающее применение для футеровки химической аппаратуры, изготовления хемо- и теплостойких прокладок, электроизоляции проводов низкого и среднего напряжений, материала для покрытия полов. Лаковые покрытия из гиполона обладают прозрачностью, эластичностью и высокой адгезией к металлам, резине, древесине, пластика^{22, 23}.

Реакция хлорсульфирования может быть применена для модификации свойств полистирола, полибутадиена и стереорегулярных полимерных олефинов.

2. РЕАКЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ

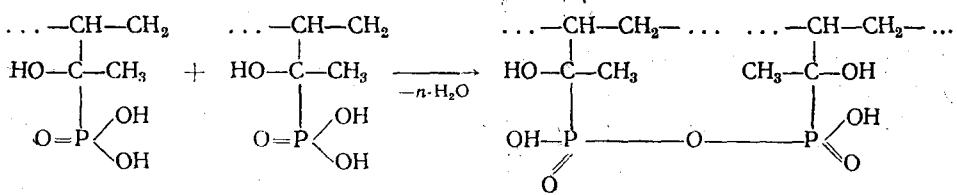
Значительный теоретический и практический интерес представляют недавно разработанные способы фосфорилирования полимеров. Так, например, было показано, что при действии смеси треххлористого фосфора и ледяной уксусной кислоты на карбонилсодержащие полимеры в среде диоксана при 20—25° протекает реакция превращения карбонильных групп в оксифосфониевые²⁴:



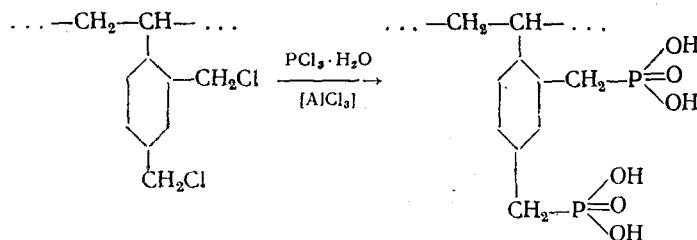
Исследование этой реакции для полиалкилвинилкетонов и сополимеров алкилвинилкетонов с $\alpha\beta$ -непредельными альдегидами показало, что увеличение размера радикала резко затрудняет взаимодействие треххлористого фосфора с кетогруппами полимера. Наиболее положительные результаты были достигнуты при фосфорилировании полимеров метилвинилкетона и акролеина, а также их сополимеров со стиролом и нитрилом акриловой кислоты.

Некоторые галоидсодержащие производные трехвалентного фосфора также присоединяются к кетогруппам полимера, причем лучшие результаты достигаются в случае взаимодействия с феноксидихлорфосфином.

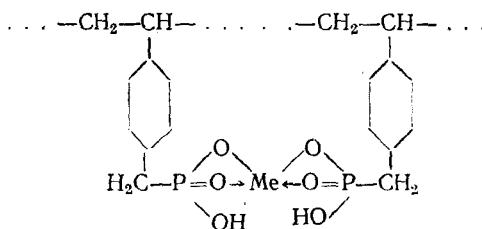
Сополимеры, содержащие группы оксифосфониевой кислоты, при нагревании легко превращаются в неплавкие, нерастворимые продукты:



Наряду с фосфорилированием полимерных кетонов и альдегидов представляют интерес методы введения оксифосфониевых групп в хлорметилированный полистирол и сополимеры хлорметилстиrolа с дивинилбензолом, метилметакрилатом и рядом других мономеров²⁴. При взаимодействии этих полимеров с PCl_3 в присутствии AlCl_3 и последующем окислительном гидролизе образуются соответствующие полимерные фосфониевые кислоты:



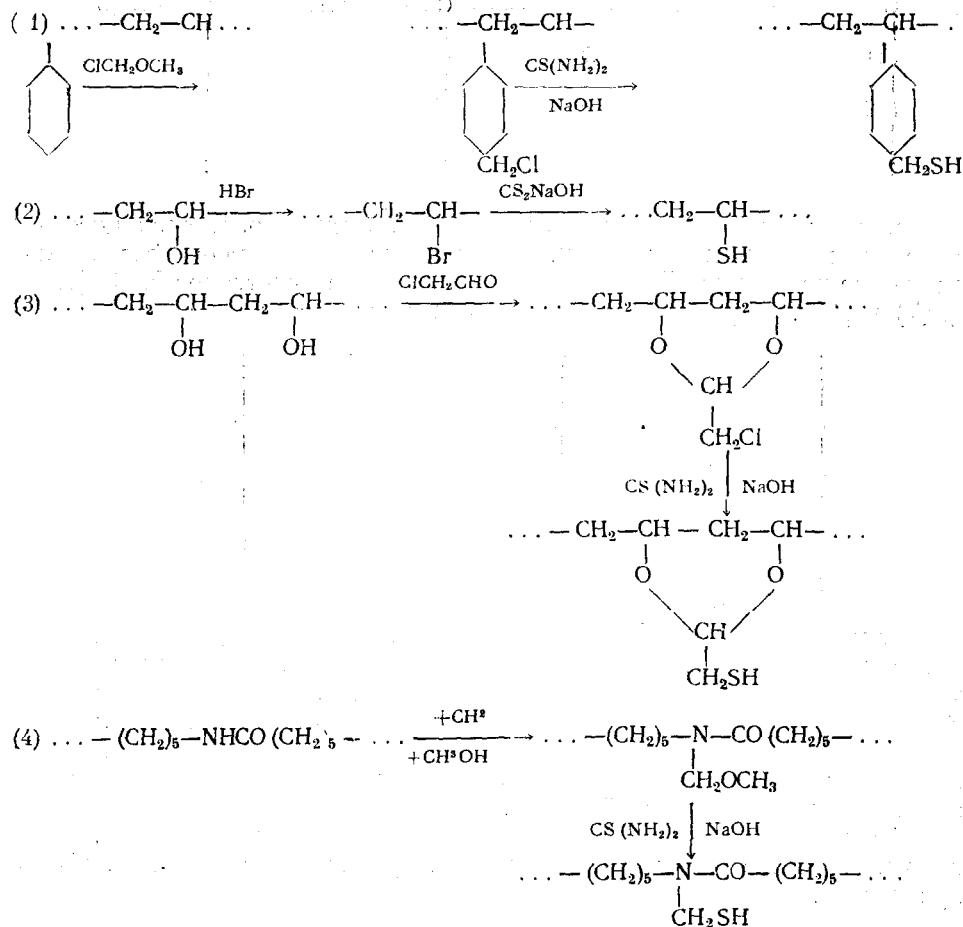
Аналогичными методами удалось осуществить фосфорилирование поливинилхлорида и фенольно-формальдегидных смол. Фосфорилирование позволяет придавать материалу невоспламеняемость. Кроме того, наличие в полимере фосфониевых групп обуславливает его способность к образованию хелатных комплексов с ионами тяжелых металлов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и т. п.)^{25, 26}.



Поэтому фосфорилированные сополимеры 2,4-дихлорметилстирола находят применение в качестве селективных ионных адсорбентов. Возможность сшивания макромолекул фосфорилированных полимеров вследствие образования интермолекулярных хелатных циклов может быть с успехом использована для создания термореактивных полимеризационных пластмасс²⁶. Можно предполагать, что эти материалы будут сочетать высокую прочность и теплостойкость с интересным комплексом физических свойств.

В последнее время появились работы, посвященные разработке методов введения в макромолекулы гидросульфидных групп. Синтез полимерных меркаптанов представляет значительный интерес, так как известно, что меркаптаны легко участвуют в окислительно-восстановительных процессах и способны инициировать и регулировать многие радикально-цепные реакции. Именно эти свойства меркаптанов определяют их большую роль в процессах биологического обмена.

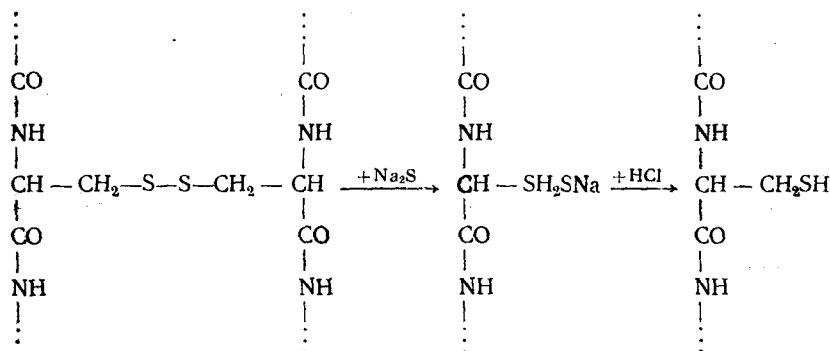
Введение гидросульфидных групп в полимеры можно осуществить путем следующих химических реакций функциональных групп макромолекул²⁷:



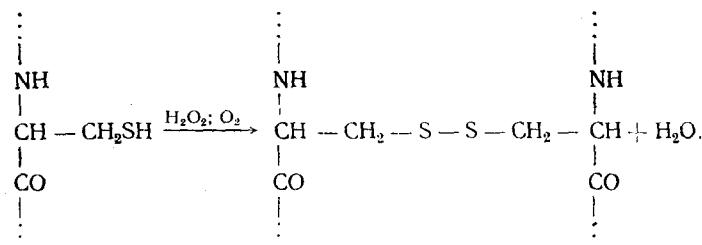
Полимерные меркаптаны, в отличие от низкомолекулярных, почти не имеют неприятного запаха. Они легко окисляются в дисульфиды, при этом образуя частично нерастворимые соединения. Образующиеся дисульфиды способны снова восстанавливаться в меркаптаны. Способность полимермеркаптанов переходить в дисульфиды и обратный переход последних в меркаптаны открывает перед HS -содержащими полимерами большие перспективы применения их в качестве ионо- и электронообменных смол. Так, например, полимермеркаптан, получаемый по реакции (1), адсорбирует ионы ртути в присутствии Mg^{2+} .

В последнее время экспериментально показана возможность инициирования полимерными меркаптанами термической деструкции диазо-аминобензола и дегидрирования гидразосоединений.

По-видимому, аналогичными свойствами обладает и растворимая модификация кератина — кератеин. Получение кератеина осуществляется при действии 7—10% раствора сульфида или гидросульфида натрия на измельченные кератинсодержащие отходы шерстяной, кожевенной и мясоперерабатывающей промышленности²⁸. Взаимодействие кератина с сульфидами при 20° приводит к полному растворению белка. При этом протекает реакция:



Кератеин легко растворим в воде, разбавленных растворах щелочей и медно-аммиачных растворах. Из этих растворов получаются пленки и волокна кератеина. При действии разбавленных растворов H_2O_2 (0,1—0,5%) кератеин превращается в «псевдокератин»:

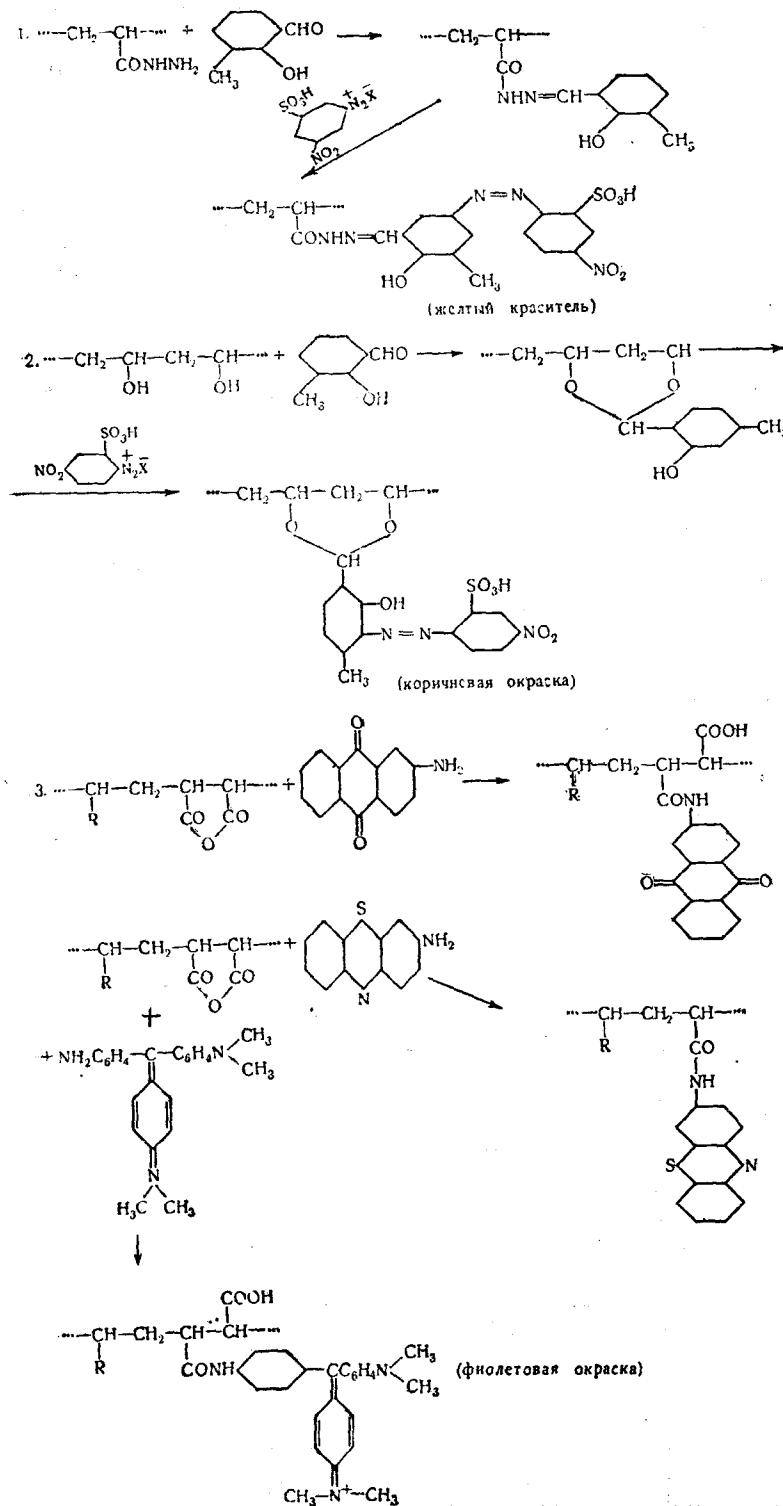


Кератеин представляет большой технический интерес как весьма эффективный и дешевый стабилизатор эмульсий, моющее средство, заменитель казеина в латексно-белковых пропитывающих составах и сырье для получения пленок, пластиков и волокнистых материалов^{28, 29}.

В соответствии с отмеченными выше свойствами полимерных меркаптанов можно предполагать, что кератеин должен обладать селективными ионообменными свойствами.

Исследования реакций функциональных групп макромолекул привело к созданию методов, позволяющих придавать полимерам свойства красителей.

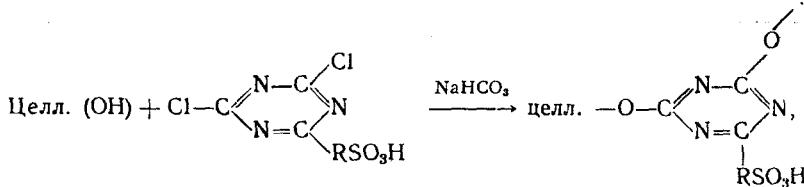
Превращение производных карбоксил- и гидроксилсодержащих полимеров в полимерные красители может быть осуществлено следующими методами³⁰:



Благодаря наличию в таких полимерных красителях фенольного гидроксила и сульфогруппы они растворимы в воде. Однако их растворимость можно регулировать путем изменения в сополимерах соотношения полярных хромофорных и гидрофобных групп. Развитие этого направления, по-видимому, приведет к созданию большого ассортимента химически окрашенных полимерных волокон, пленок и пластических масс.

Некоторые полимерные красители [например, красители, получаемые по схеме (3)] обладают окислительно-восстановительными свойствами, что делает перспективными их применение в качестве электронообменных смол.

Наличие в молекуле целлюлозы реакционноспособных OH-групп дает возможность решить проблему получения прочно окрашенных волокон, химически связанных с красителем. Для получения таких волокон применяют водорастворимые красители, содержащие группы, способные взаимодействовать с целлюлозой при $pH > 7$. К таким веществам относятся так называемые проциановые красители, содержащие в молекуле реакционноспособные цианурхлоридные группы^{31, 32}. При обработке целлюлозных волокон водными растворами проциановых красителей при $pH > 7$ протекает реакция³¹:

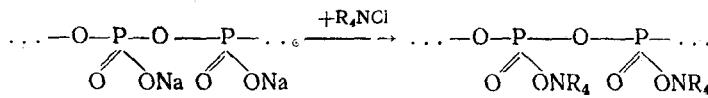


где R — радикал красителя.

Вопросы химической модификации целлюлозы подробно рассмотрены в ряде обстоятельных обзоров^{32, 33}.

Из числа весьма немногочисленных работ, посвященных исследованию реакций неорганических полимеров, заслуживают упоминания данные о полимераналогических превращениях солей полифосфорной кислоты³⁴.

Замена катионов щелочных полифосфатов на органические ионы (триметиламмоний, бензилдиметиламмоний) позволяет получать нерастворимые в воде гибкие и теплостойкие полимерные вещества. Реакцию синтеза таких полифосфатов можно выразить схемой:

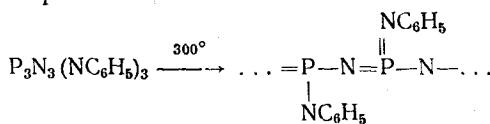


В настоящее время полимерные фосфаты исследуются как пленкообразующие материалы.

Интересные возможности открываются развитием химии органических производных полифосфонийнитрилхлорида³⁰. Как известно, образующийся при взаимодействии хлористого аммония с PCl_5 фосфонитрилхлорид представляет собой смесь циклических три- и тетрамеров общей формулы $(\text{Cl}_2\text{P}=\text{N})_{n=3,4}$. При нагревании до 300° фосфонитрилхлорид полимеризуется с размыканием колец и образованием каучукоподобного продукта, кристаллизующегося при комнатной температуре.

Для получения теплостойких продуктов, не содержащих легкоотщепляющегося хлора и стабильно сохраняющих аморфное состояние в широком интервале температур, проведены работы по синтезу органических производных полифосфонитрилхлорида³⁵. В качестве реагентов

испытывались спирты, феноляты, органические кислоты, амины и амиды. В результате взаимодействия фосфонитрилхлорида с замещенными анилидами получаются продукты, образующие при нагревании термопластичные полимеры:



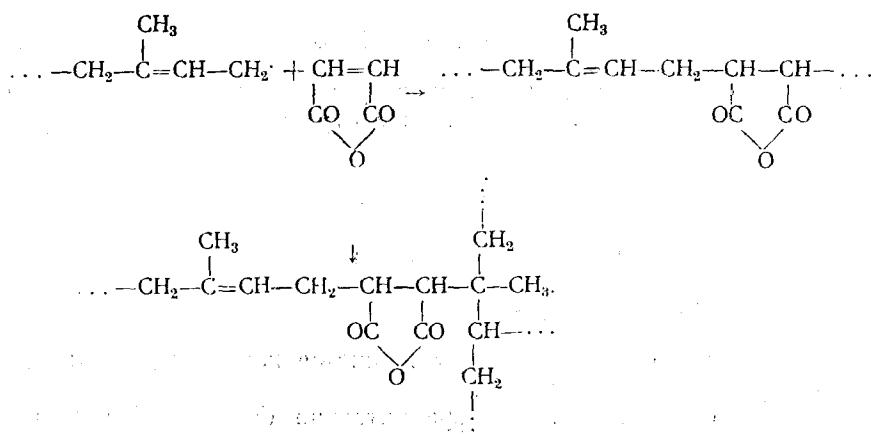
Такие производные полифосфонитрилхлорида плавятся при температуре выше 300° и могут быть переработаны в пленки и пластмассы. Для повышения ударной прочности таких материалов целесообразно их комбинировать с более эластичными органическими или элементоорганическими полимерами.

3. РЕАКЦИЯ ПРИСОЕДИНЕНИЯ К ДВОЙНЫМ СВЯЗЯМ МАКРОМОЛЕКУЛ

Наличие в природном или синтетическом каучуке реакционноспособных двойных связей открывает большие возможности химической модификации этих полимеров. В промышленности широко используются для производства пленочных материалов гидрохлориды каучука; продукты галоидирования каучуков находят применение в производстве лаков, клеев и пластических масс¹⁵.

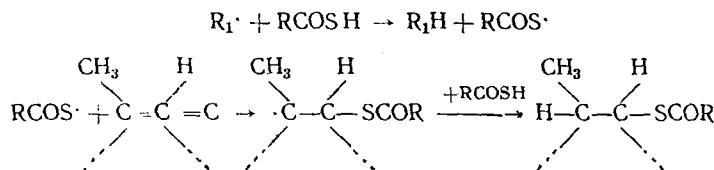
Еще в 1938 г. было показано, что при нагревании толуольных растворов каучука, содержащих небольшое количество перекиси бензоила и малеиновый ангидрид, последний реагирует с каучуком с образованием резиноподобных или жестких полимерных веществ³⁶. Позже этот процесс был осуществлен в отсутствие растворителей в процессе вальцевания смеси каучука с малеиновым ангидридом, акролеином или ацетилен-дикарбоновой кислотой в присутствии перекиси бензоила. Продукт, полученный в результате обработки каучука или вулканизата^{37, 38}, содержал всего 3—4% малеинового ангидрида и резко отличался по свойствам от исходного каучука; он нерастворим в бензole, образует прочные вулканизаты с окислами свинца, цинка и ряда других металлов, обладает меньшей газопроницаемостью.

Механизм процесса модификации каучука при его вальцевании с малеиновым ангидридом еще мало изучен. Недавно было показано, что этот процесс не следует рассматривать как простое присоединение за счет двойных связей каучука и мономера. Более вероятно, что этот процесс инициируется полимерными радикалами, образующимися при механической деструкции каучука на вальцах (или шнек-машинах)³⁹:



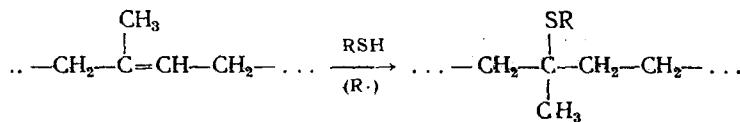
Не меньший практический и научный интерес представляет реакция взаимодействия каучуков с тиокислотами⁴⁰ и меркаптанами⁴¹.

Так, например, при вальцевании природного каучука с 0,5—2 молями тиобензойной или тиотрихлоруксусной кислотой и инициатором получается материал, менее упорядоченной структуры, содержащий звенья различной структуры и пространственного расположения⁴²:



Каучуки, модифицированные тиокислотами, начинают приобретать практическое значение для получения резины с повышенной морозостойкостью и масло-бензостойкостью⁴⁰.

Значительные перспективы практического использования имеет недавно разработанный новый тип эластомеров, получающийся при обработке латексов полибутадиенового и других синтетических каучуков низкомолекулярными меркаптанами (например, метилмеркаптаном) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты:



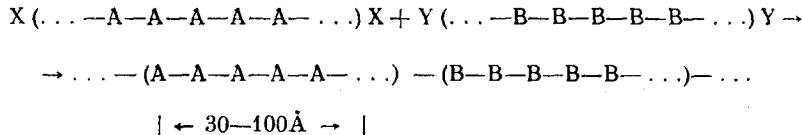
Изменяя тип каучука, меркаптана и степень насыщенности, при помощи этой реакции можно получать эластомеры с различными физико-механическими свойствами⁴¹.

При увеличении количества прореагировавшего меркаптана (повышенная насыщенность до 85%) получаются более прочные, достаточно эластичные модифицированные каучуки с меньшей газопроницаемостью, повышенным сопротивлением старению и большей стойкостью к действию озона, тепла, растворителей и γ -излучений.

III. РЕАКЦИИ РОСТА ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ КОНЦЕВЫХ ГРУПП МАКРОМОЛЕКУЛ (БЛОК-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ)

При взаимодействии концевых групп и активных центров макромолекул со способными к полимеризации мономерами, полимерными радикалами или концевыми функциональными группами олигомеров образуются более высокомолекулярные продукты линейного или трехмерного строения.

В тех случаях, когда в реакцию вступают различающиеся по составу, структуре или пространственному строению блоки, образуются блок-сополимеры:



Таким образом, блок-сополимеры являются изомерами соответствующих нерегулярных сополимеров.

Наличие в блок-сополимерах сравнительно больших (от десятков до сотен \AA) участков, состоящих из однотипных звеньев, обуславливает как бы суммирование свойств участвующих в блок-сополимеризации полимерных веществ.

Следует отметить, что термин «блок-сополимеризация» не отражает механизм процесса образования высокомолекулярных веществ, слагающихся из разнородных сегментов — блоков. К этому типу реакций относят как полимеризационные, так и поликонденсационные процессы, связанные с ростом цепи за счет взаимодействия концевых групп или активных центров макромолекул. Было бы более правильно различать блок-сополимеризацию и блок-соконденсацию. К процессам блок-сополимеризации и блок-соконденсации следует относить гораздо больший круг реакций, чем это делалось до сих пор.

Действительно, в настоящее время принято считать, что они имеют место лишь при синтезе полимеров линейной структуры^{43, 44}. Однако анализ имеющихся экспериментальных данных позволяет утверждать, что при взаимодействии концевых групп или активных центров макромолекул между собой или с низкомолекулярными веществами возможно образование не только линейных, но и пространственных (трехмерных) структур.

Имеющиеся, пока весьма ограниченные данные о свойствах трехмерных блок-сополимеров показывают, что эти вещества обладают рядом весьма важных свойств, обусловленных их пространственным строением и природой участвующих в реакции полимерных блоков. Поэтому мы считаем целесообразным раздельное рассмотрение методов синтеза, свойств и областей применения блок-сополимеров линейной и пространственной структуры.

Разумеется, такая классификация носит условный характер, так как в некоторых случаях в процессе синтеза блок-сополимеров возможно образование полимеров как линейного, так и пространственного строения.

1. СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРЫ

A. Механо-химические методы. Образование полимерных радикалов при механо-деструкции высокомолекулярных веществ допускалось в ряде работ, относящихся к 1930—1940 гг.^{42—44}. Однако возможность использования таких макрорадикалов для направленного синтеза блок-сополимеров стали изучать лишь с 1955 г.^{45—47}.

Развитие механо-химических методов синтеза блок-сополимеров позволило решить ряд важных вопросов модификации полимерных материалов. Достигнутые в этом направлении результаты теоретически обобщены⁴⁸ и освещены в ряде обзоров^{49—51}.

Вопрос о механизме и кинетике химических процессов при механических воздействиях на полимерные вещества несомненно является основным в механо-химии высокомолекулярных соединений, однако в настоящее время эта важная проблема находится лишь в начальной стадии исследования.

До последнего времени радикальный механизм деструкции макромолекул под влиянием ультразвука, перетирания на вальцах, мастикаторах, механическом помоле, замораживании доказывался лишь косвенными методами (влияние акцепторов на скорость деструкции, инициирование полимеризации, образование блок-сополимеров); эти методы не позволяли однозначно утверждать образование макрорадикалов и составить представление о времени их жизни и химической реакционноспособности. В связи с этим представляют значительный интерес работы по исследованию спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) продуктов, образующихся при дроблении застеклованных карбо- и гетероцепочных полимеров в атмосфере инертного газа в широком диапазоне температур (от —196 до +20°)⁵².

Проведенными работами показано, что при дроблении застеклованного полиэтилена, полистирола и ряда других карбоцепных полимеров

в эксцентриковой мельнице в течение 15—20 минут наблюдается резкое (в 8—10 раз) снижение ρ_{cp} полимера и возникновение характерных для радикалов спектров ЭПР.

Появление радикалов обнаружено также при дроблении плавленного кварца, что указывает на радикальный механизм деструкции застеклованных полисилоксанов. Концентрация парамагнитных частиц во всех случаях составляет величину порядка 10^{17} парамагнитных частиц/г.

Весьма существенно, что после размораживания и выдерживания измельченных образцов полиэтилена (или полистирола) при комнатной температуре интенсивность сигнала ЭПР за 5—7 минут практически исчезает. Это указывает на то, что в случае линейных полимеров процессы рекомбинации уже могут протекать при температурах ниже T_g .

Интенсивность сигнала дробленого плавленого кварца практически не изменяется при хранении образцов при 20° , нагрев деструктата кварца до 40° приводит к медленному уменьшению интенсивности сигнала, что указывает на большую жизнеспособность макрорадикалов трехмерной структуры.

Исследование спектров ЭПР продуктов разрушения полимеров конической фрезой также показало значительные концентрации макрорадикалов на частичках дробленого материала. Этими исследованиями показана весьма большая склонность к рекомбинации даже при 77°K макрорадикалов, образовавшихся при фрезеровании поликарболактама⁵³.

Наиболее распространенным приемом механо-химической модификации полимеров является метод обработки смесей полимеров или полимер-мономерных композиций на вальцах, мастикаторах и специальных шнек-машинах^{54,55}.

При пластикации полимеров и полимер-мономерных смесей на вальцах и смесителях типа Бэмбери при возможно более низких температурах в атмосфере инертного газа, а иногда даже в присутствии воздуха образуются блок-сополимеры, совмещающие свойства участвующих в реакции полимерных веществ.

Исследована совместная пластикация блочного и эмульсионного полистирола в смеси с полизобутиленом, бутилкаучуком, бутваром, полихлоропреном, полибутадиеном, бутадиен-стирольным (СКС-30) и бутадиен-акрилонитрильными (СКН-18, СКН-30) каучуками. При пластикации смесей полистирола с СКС-30 или СКН-18 получается материал с ударной прочностью в 4—5 раз более высокой чем полистирол. Увеличение дозировок каучука выше 20—25% нецелесообразно, так как в этом случае большая часть эластомера остается не связанной с полистиролом, что приводит к уменьшению прочностных характеристик и снижению T_g материала⁴⁹.

Образование блок-сополимеров при совместной пластикации полистирола и каучука подтверждается данными исследования термомеханических свойств растворимости и турбидиметрического титрования продукта, содержащего связанный каучук, а также наблюдавшимся падением прочности материала при добавке на вальцы акцептора радикала (J_2) и некоторых красителей («пигмент желтый», «лак бордо» и др.)⁴⁹.

Ввиду того что некоторые красители содержат в молекуле подвижные атомы водорода или галоида, они, по-видимому, могут играть роль более или менее сильных акцепторов макрорадикалов, что препятствует образованию блок-сополимера.

Высокопрочные пластики на основе полистирола или сополимеров стирола и акрилонитрила, модифицированных бутадиен-стирольным или бутадиен-акрилонитрильным каучуком, находят применение в произ-

водстве корпусов холодильников, облицовочных плиток, деталей санитарно-технической арматуры, а также изделий широкого потребления.

Обработка смесей полимеров и полимер-мономерных композиций в мастикаторе типа «улитки» успешно применена для получения блок-сополимеров природного и синтетических каучуков^{55, 56}, а также для сополимеризации каучуков с мономерами (метилметакрилат, акрилонитрил, акриловая кислота *p*-дивинилбензол и др.⁵⁷).

Проведенными исследованиями показано, что повышение температуры мастикации снижает скорость деструкции полимера, а, следовательно, выход макрорадикалов и образующихся при их участии блок-привитых сополимеров. Наряду с этим было установлено, что несмотря на относительно малую энергию активации механо-химической блок-сополимеризации, этот процесс в значительной степени определяется активностью макрорадикала и мономера⁵⁷.

В последнее время, благодаря работам советских исследователей⁵⁸, конструкция мастикатора типа улитки претерпела значительные изменения. При совместной обработке смесей полимеров и полимер-мономерных композиций на улучшенной конструкции мастикатора разработаны способы получения блок-сополимеров акрилонитрильного каучука с фенольно-формальдегидными и эпоксидными смолами, каменноугольным пеком и т. п.

Исследование полученных блок-сополимеров показало, что они отличаются от исходных полимеров по термо-механическим свойствам, растворимости и обладают комплексом важных физико-механических свойств (например, повышенная прочность и адгезия, химическая стойкость и т. п.)⁵⁹.

Недавно сообщалось, что для проведения блок-привитой сополимеризации при механической пластикации полимеров пригодны некоторые типы производственных шнек-машин⁴⁹. Методы модификации полимеров в процессе помола, пластикации и экструзии целиком вписываются в технологический цикл, принятый при переработке полимеров. Это обстоятельство в значительной мере определяет большие перспективы промышленного внедрения таких методов модификации полимерных материалов.

Наряду с изучением механо-химических превращений полимеров и синтезом блок-сополимеров в конденсированной фазе, значительный интерес могут представлять работы, направленные на создание способов блок-сополимеризации при действии ультразвука на растворы полимеров^{49, 60}, при продавливании растворов через капилляры и интенсивном перемешивании⁶¹.

Принципиально новым путем синтеза блок-сополимеров является криолиз (замораживание и дефростация) водных дисперсий и растворов полимеров^{45, 62}. В этом случае деструкция макромолекул и образование макрорадикалов вызывается локализацией внутреннего давления фазового перехода на отдельных связях полимерных цепей. Применяя метод криолиза, удалось получить блок-сополимеры крахмала и полистирола, обладающие высокими эмульгирующими свойствами.

Вопрос о механизме механо-химической блок-сополимеризации еще нельзя считать окончательно выясненным. Принятое в настоящее время представление о том, что образование механо-химических блок-сополимеров обусловлено только актами комбинации полимерных радикалов, по нашему мнению, не объясняет многих экспериментальных фактов. Действительно, выше уже отмечалось, что концентрация макрорадикалов, образующихся при ультразвуковой деструкции или пластикации полимеров, составляет величину порядка 10^{-6} — 10^{-7} моль/г. Вместе с тем, выходы блок-сополимеров могут достигать 80—90% от веса деструктируемых полимеров. Такое несоответствие между концентрацией активных молекул и выходом блок-сополимера указывает на

цепной механизм процесса механо-химической сополимеризации и отнюдь не может быть объяснен только комбинацией или возможностью привитой сополимеризации вследствие передачи цепи от полимерного радикала макромолекулам.

Мы считаем более вероятным, что при рассмотрении механизма механо-химической блок-сополимеризации необходимо учитывать инициированную макрорадикалами деструкцию полимерных цепей. Для протекания этой реакции при механической деструкции полимеров создаются весьма благоприятные условия:

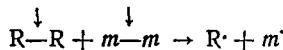
1. Ввиду наличия сравнительно малого числа макрорадикалов и относительно большого количества «не радикальных» цепей вероятность взаимодействия полимерных радикалов и макромолекул составит значительную величину.

2. В процессе механодеструкции макромолекулы, не содержащие неспаренных электронов, активируются вследствие деформации валентных углов, вызванной интенсивным механическим воздействием на полимер.

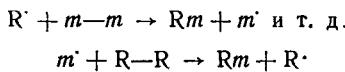
3. Скорость инициированной деструкции должна быть пропорциональна концентрации макрорадикалов $[R^*]$ и «не радикальных» макромолекул $[P]$: $u = k[R^*] \cdot [P]$. Ввиду этого даже при малых значениях $[R^*]$, но больших $[P]$ инициированная деструкция может протекать достаточно интенсивно. В результате инициированной деструкции образуются блок-сополимеры и возникают новые макрорадикалы, продолжающие этот цепной процесс дальше.

Согласно предлагаемому нами механизму, процесс механо-химической блок-сополимеризации протекает следующим образом:

1. Возникновение активных цепей:

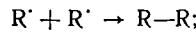
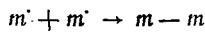
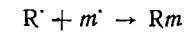


2. Развитие цепи:

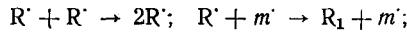


3. Обрыв цепи:

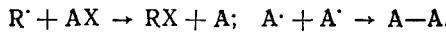
а) вследствие рекомбинации:



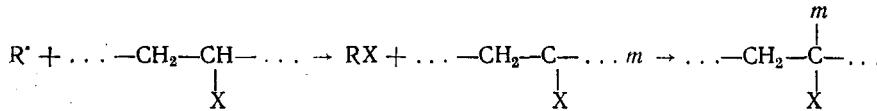
б) вследствие диспропорционирования:



в) вследствие взаимодействия со средой, стенкой сосуда или примесями:



При наличии в макромолекулах связей, способных взаимодействовать с макрорадикалами, наряду с инициированной деструкцией могут протекать процессы передачи цепи, приводящие к образованию разветвленных макромолекул:



Вероятность такого процесса определяется активностью макрорадикала, химической природой полимера и условиями механодеструкции.

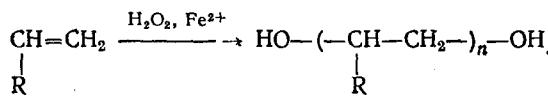
В тех случаях, когда полимер подвергается механической деструкции в присутствии достаточно активного мономера, процесс блок-сополимеризации также протекает по радикально-цепному механизму. При

этом, однако, роль инициированной деструкции сводится к минимуму, так как определяющей реакцией является инициированная макрорадикалами полимеризация мономера.

Предложенный механизм механо-химической блок-сополимеризации объясняет причину кажущегося противоречия между концентрацией макрорадикалов и выходом сополимеров; наряду с этим находят объяснение известные факты, указывающие на то, что не всякая пара полимерных веществ в условиях механо-деструкции может образовывать блок-сополимеры. С этой точки зрения легко уясняется также причина ингибирующего действия активных акцепторов свободных радикалов и ряд других экспериментальных фактов.

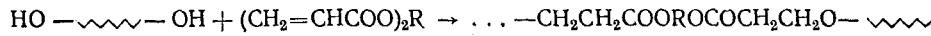
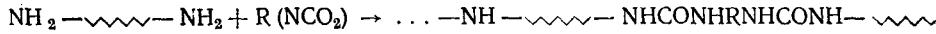
Б. Химические методы. Общие данные о синтезе блок-сополимеров линейной структуры химическими методами, свойства и области применения таких блок-сополимеров освещены в ряде обзорных статей^{18, 43, 65}. Обычно получение блок-сополимеров химическими методами выполняется в две стадии: сначала синтезируют полимерные блоки — макромолекулы, содержащие на концах цепи реакционноспособные функциональные группы, а затем полученные продукты приводят во взаимодействие с отличными по химической природе полимерными блоками или мономерными веществами. Так, например, при взаимодействии концевых гидроксилов полипропиленоксида (степень полимеризации 20—80) с окисью этилена образуется блок-сополимер состава $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4)_n—(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m—(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n—\text{O—H}$. В настоящее время блок-сополимеры окисей пропилена и этилена приобретают промышленное значение в качестве эмульгаторов и сшивающих добавок («плуроник»).

Исходные блоки могут быть синтезированы путем полимеризации или поликонденсации. В первом случае посредством окислительно-восстановительной полимеризации непредельных мономеров в водной среде получают карбоцепные полимеры с концевыми группами — OH:



Синтез блоков путем поликонденсации избытка гликоля или амина с дикарбоновой кислотой позволяет получить полимерные продукты с концевыми группами — OH или — NH₂. Соответствующая дозировка диизоцианата (при получении полиуретанов) или эпихлоргидрина (при синтезе полизэпоксидов) дает возможность синтезировать макромолекулы с концевыми изоциановыми или этиленоксидными группами.

Полученные тем или иным способом полимерные блоки используются для получения различных блок-сополимеров с диизоцианатами (гексаметилендиизоцианат, *t*-толуилиндиизоцианат и т. п.), диэпоксидами, дикетенами, тетрафункциональными акрилатами и т. п. Принцип такой блок-сополимеризации иллюстрируется схемами¹⁸:



В результате блок-сополимеризации получаются стеклообразные или эластичные продукты с молекулярным весом, в 10—15 раз превышающим M_{cp} исходных блоков.

Особый интерес линейные блок-сополимеры представляют для промышленности синтетических волокон, так как способ блок-сополимеризации позволяет регулировать степень кристалличности полимера путем соответствующего сочетания кристаллических и аморфных блоков. С этой точки зрения заслуживают серьезного внимания блок-сополи-

меры полиэтиленгликольтерефталата (терилен, дакрон) с полиэтиленоксидом (карбовакс). Подобного типа блок-сополимер содержит в макромолекулах наряду с полиэфирными блоками структуры:



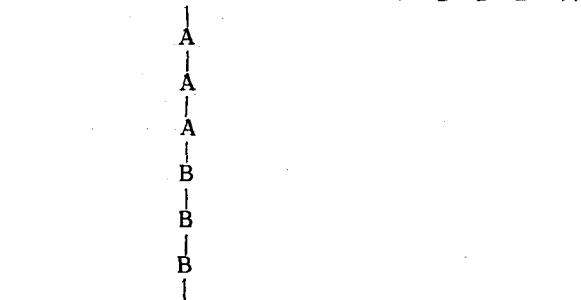
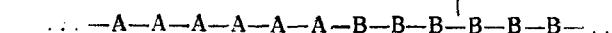
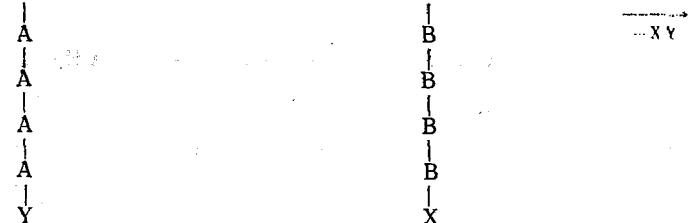
гибкие и гидрофильные участки цепей полиэтиленоксида. Сочетание столь противоположных по своей природе сегментов обуславливает значительную прочность, удлинение, эластичность и повышенное водопоглощение полимера.

2. БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ

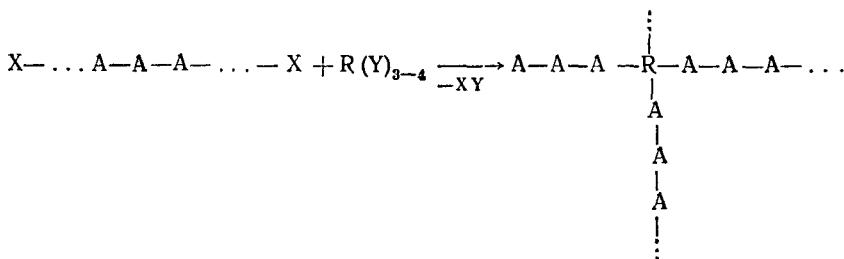
Блок-сополимеры трехмерной структуры представляют большой теоретический и практический интерес. В таких полимерах можно ожидать сочетания свойственной трехмерным структурам теплостойкости и стойкости к растворителям с широким комплексом других свойств (например, эластичность, хемостойкость, адгезия и т. п.), обусловленных взятыми в реакцию полимерными блоками.

Основываясь на приведенном выше определении блок-сополимеризации как методе синтеза высокомолекулярных веществ, осуществляемом путем взаимодействия концевых групп полимерных блоков, можно наметить следующие принципы синтеза блок-сополимеров трехмерной структуры:

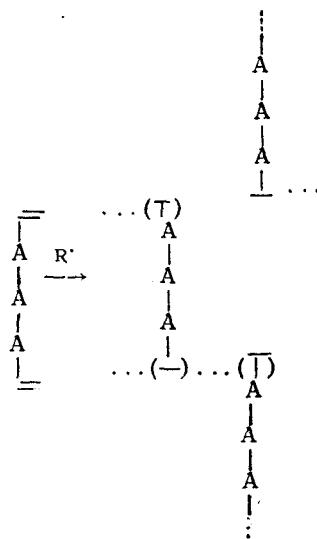
Тип 1. Полимеризация или сополимеризация разветвленных блоков, содержащих более двух концевых активных центров или реакционноспособных групп:



Тип 2. Взаимодействие линейных (или разветвленных) блоков: с низкомолекулярными (в пределе мономерными) веществами, содержащими минимум две реакционноспособные группы.



Тип 3. Полимеризация блоков, содержащих по концам цепи дифункциональные группы, способные к цепной или ступенчатой полимеризации:

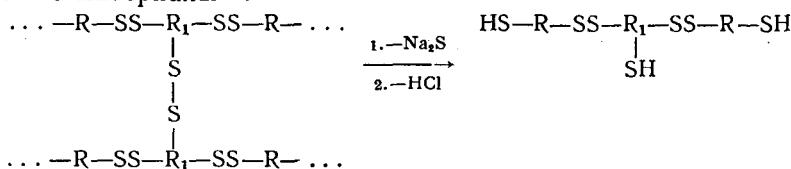


Реакции типа 1. Получение блоков разветвленного строения можно осуществить путем механической или химической деструкции трехмерных полимеров. Так, при пластикации на лабораторном смесителе со спиральным ротором вулканизатов натурального (светлый креп, смонедшире) или синтетического (бутадиен-стирольный, бутадиен-акрилонитрильный, бутильный) каучуков протекает процесс механической деструкции, приводящий к образованию сильно разветвленных, частично сшитых макромолекулярных фрагментов⁶⁶. Такие продукты набухают в мономерах (метилметакрилат, метакриловая кислота, стирол).

При проведении пластикации набухших в мономерах вулканизатов в атмосфере азота образуются частично растворимые или нерастворимые сополимеры, формирующиеся как пластики и обладающие, в зависимости от количества связанного полимера, большей или меньшей прочностью и эластичностью⁴⁶⁻⁶⁶.

Использование деструктированных вулканизатов для получения модифицированной резины и высокопрочных пластмасс имеет большое практическое значение, так как позволяет применить регенерат для производства экономически доступных полимерных материалов. Неменьшие перспективы открывает синтез разветвленных блоков при химической деструкции сетчатых структур. Так, в результате обработки сульфидом или гидросульфидом натрия суспензии тиокола, полученного соконденсацией дихлордиэтилформида, небольших количеств трихлорпропана и дисульфида натрия получаются жидкые меркаптополисульфиды, способные при соответствующих условиях образовывать резино-

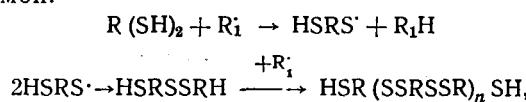
подобные материалы⁶⁷:



В зависимости от концентрации дисульфида натрия и модуля реакционной ванны получаются жидкие меркапто-полисульфиды с вязкостью 0,5—450 пуз и $M_{cp} = 3000—4000$.

При действии органических или минеральных перекисей (перекись кумола, перекись ацетила, PbO_2 , NO_2 и др.) или их смесей с амидами (дифенилгуанидин), а также кислорода воздуха в присутствии сиккативов, жидкие меркаптополисульфиды при 20° превращаются в каучукоподобные вещества⁶⁷.

Процесс отверждения меркаптосульфидов, по-видимому, протекает по радикальному механизму¹ и в первом приближении может быть представлен схемой:



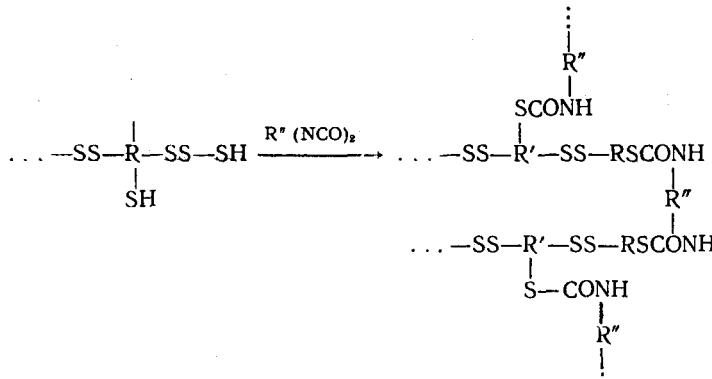
где R — полиалкилсульфидная цепь жидкого тиокола.

В результате активации концевых меркапто-групп разветвленных цепей и их взаимодействия, наблюдается переход от вязко-жидких продуктов к вулканизованным резинам. Эти резиноподобные материалы обладают высокой бензо-маслостойкостью и пригодны для применения в довольно широком интервале температур (от -54 до $+150^\circ$).

Прочность на разрыв наполненных вулканизатов (сажа, PbO , TiO_2) составляет $80—90 \text{ кг/см}^2$ при удлинении $200—300\%$. Композиции на основе жидких тиоколов успешно используются в качестве герметиков для получения влаго- и газонепроницаемых атмосферостойких пленок и покрытий, внутренней футеровки бензобаков, бензохранилищ и т. п.

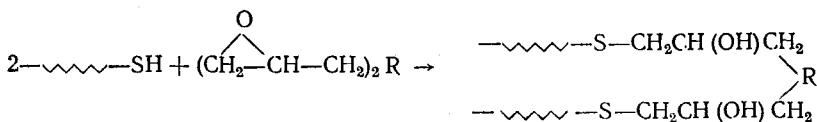
Жидкие полисульфиды могут быть применены для пластификации поливинилхлорида, а также в композициях с фенольно-формальдегидными смолами^{1, 67}.

Синтез трехмерных блок-полимеров при взаимодействии разветвленных и линейных блоков с мономерами открывает большие возможности модификации свойств полимеров. В этой связи необходимо упомянуть о сополимерах жидких тиоколов с диизоцианатами:



Диизоцианатполисульфидные сополимеры обладают высокой адгезией к металлам, эластичностью, морозоустойчивостью и стойкостью к маслам и растворителям.

Большое практическое значение приобретают эпоксиполисульфидные сopolимеры, образующиеся при взаимодействии полимерных эпоксисоединений⁶⁸ с полисульфидами в присутствии полиаминов (триэтилентетраамина, тридиметиламинометилфенола и др.). В зависимости от соотношений исходных компонентов и количества отвердителя отверждение таких композиций можно проводить при 20—100°. Химизм реакций может быть пояснен схемой:

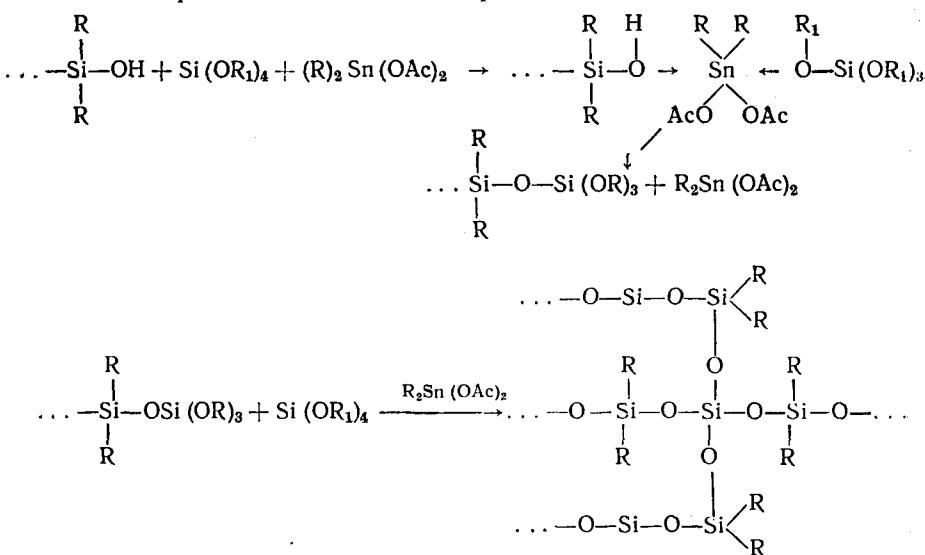


Эпоксиполисульфидные композиции до отверждения обладают меньшей вязкостью, чем исходный полисульфид, и после отверждения образуют эластичные продукты, обладающие высокой адгезией, водостойкостью, стойкостью к растворителям и старению. Прочность таких материалов зависит от типа эпоксидной и полисульфидной смолы и соотношения ингредиентов смоляной композиции.

Эпоксидополиэфирные смолы целесообразно использовать для получения kleев, заливочных компаундов, защитных покрытий, связующих и т. п.

Реакции типа 2. Трехмерная блок-сополимеризация линейных блоков с полифункциональными мономерами недавно была использована для превращения вязко-жидких полидиметилсилоксанов ($M_{\text{ср}} = 10\,000 - 50\,000$) в резиноподобные продукты, а также для вулканизации кремнийорганических каучуков при комнатной температуре^{61, 69-71}. Принцип метода состоит во взаимодействии концевых гидроксильных групп полидиметилсилоксана с тетраэтилсиликатом в присутствии оловоорганических катализаторов типа: R_2SnOAc , где R — алкил или арил, Ac — ацил.

Механизм реакции может быть представлен схемой ⁶⁹:



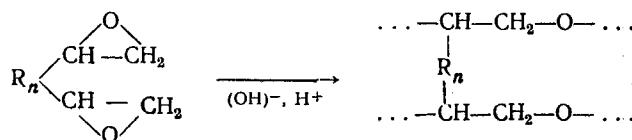
Из приведенной схемы видно, что новый метод поликонденсации полисилоксанов открывает широкие перспективы модификации этих полимеров. Действительно, описанный принцип позволяет получать различные блок-сополимеры, отличающиеся по химической природе от полисилоксанов, а также других классов олигомерных веществ, содержащих по концам цепи гидроксильные или карбоксильные группы.

Мы считаем, что получение линейных трехмерных или разветвленных блок-сополимеров путем взаимодействия полимерных блоков с три-

и полифункциональными мономерами является весьма перспективным общим принципом синтеза таких соединений.

Эту интересную реакцию было бы целесообразно назвать «реакцией мультилиплирования». Недавно описанный⁷² метод дублирования, по-видимому, является лишь частным случаем общего принципа блок-сополимеризации. Однако метод дублирования, в том виде как он предложен Керном и сотрудниками, может иметь лишь ограниченное применение для уменьшения полидисперсности некоторых типов полимерных веществ.

Реакции типа 3. Остановимся на вопросе о трехмерной полимеризации блоков, содержащих по концам цепи группы, способные к цепной или ступенчатой полимеризации. К числу таких олигомеров относятся эпоксиполиэфиры, получаемые в результате взаимодействия эпихлоргидрина с двухатомными фенолами, гликолями или диаминами^{73 74}. Как известно, эпоксиполиэфиры в присутствии оснований при комнатной или несколько повышенной температуре (60—110°) превращаются в неплавкие и нерастворимые стеклообразные или эластичные полимеры и сополимеры:

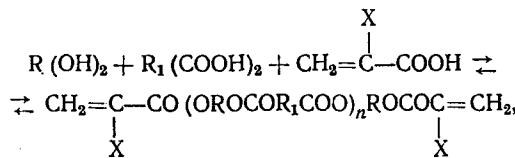


Физико-механические свойства полиэпоксидов в значительной степени определяются химической природой и средней степенью полимеризации примененных блоков.

Способность эпоксиполиэфиров к сополимеризации с различными гидроксил-, амино- и карбоксилсодержащими полимерами (фенольно-альдегидные смолы, полiamиды, полизифиры и т. п.) позволили широко модифицировать свойства различных полимерных материалов. С применением эпоксиполиэфиров получено большое многообразие материалов, нашедших широкое применение в качестве связующих армированных пластиков, литьевых пластмасс, пенопластов, покрытий, герметиков, клеев и т. п.⁷⁴. Не меньшие возможности открываются полиэфиракрилаты — новый тип способных к трехмерной полимеризации олигомерных веществ⁷⁵, разработанный в СССР.

Синтез полиэфиракрилатов (ПЭЛ) осуществляется путем регулирования роста цепи при полиэтерификации добавкой к смеси реагентов одноосновной метакриловой или акриловой кислоты. Эта реакция, по аналогии с известной реакцией, протекающей по радикально-цепному механизму, нами названа «конденсационной теломеризацией».

В общем виде ход реакции можно выразить схемой:



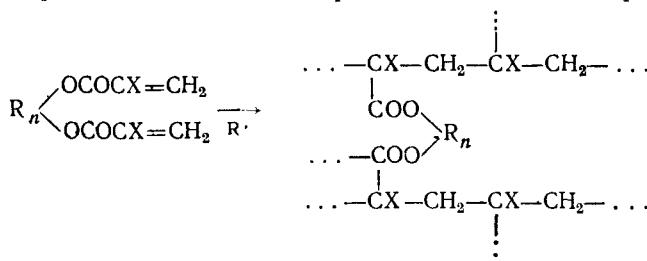
где: R и R₁—алкильные или арильные радикалы, а X=H, CH₃, Hal.

При уменьшении дозировки метакриловой кислоты с 2,2 моля до 0,1 моля на 1 моль двухосновной кислоты получаются полиэфиракрилаты с *n* = от 1 до 20 и *M*_{ср}, достигающих 4000—5000⁷⁶.

В тех случаях, когда число функциональных групп, участвующих в реакции мономеров I или II больше двух, образуются разветвленные олигомерные полиэфиракрилаты.

Исследование трехмерной полимеризации полиэфиракрилатов показало, что эти вязко-жидкие продукты способны в присутствии инициаторов

ров превращаться в неплавкие стеклообразные или эбонитоподобные полимеры как при комнатной, так и при повышенной температурах ⁷⁷:



R_n = полиэфирный радикал.

Различные полиэфиракрилаты способны к блок-сополимеризации как между собой, так и с ди- и полифункциональными мономерами (стирол, метилметакрилат, акрилонитрил и т. п.).

Увеличение расстояния между акрилатными группами в поли-эфир-акрилатах (ПЭА) обуславливает резкое уменьшение усадок при полимеризации (при $n=4$ объемная усадка = 0,3—0,5), возрастание прочности на удар и твердости трехмерного полимера, а также повышение адгезионных свойств полимеров и сополимеров ПЭА, что открывает большие возможности применения их в качестве связующих, клеев, покрытий, компаундов, герметизирующих паст и др.⁷⁶.

IV. РЕАКЦИИ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП И АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ, СОПРОВОЖДАЮЩИЕСЯ РОСТОМ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ (ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, РЕАКЦИИ «СШИВАНИЯ»)

При взаимодействии активных центров или функциональных групп, расположенных вдоль цепи макромолекул с низкомолекулярными веществами, мономерами, макрорадикалами или полимерными веществами могут образовываться разветвленные или трехмерные структуры, различающиеся химической природой и строением основной цепи и боковых ответвлений.

Если указанные процессы обусловливаются ростом боковых ответвлений, то их следует рассматривать как привитую полимеризацию и отличать от реакций превращения макромолекул в пространственные структуры при действии низкомолекулярных веществ, не способных к гомополимеризации. Последний тип химических превращений макромолекул целесообразно относить к реакциям «сшивания».

1. ПРИВИТАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Основные принципы радикально-цепной привитой сополимеризации впервые были разработаны в СССР в 1946 г.⁷⁸ и несколько позднее во Франции⁷⁹.

Методы привитой сополимеризации позволяют весьма широко модифицировать свойства полимеров в желаемом направлении, так как введение полимерных блоков размером 50—100 Å в виде боковых ответвлений или сшивающих цепей, аналогично блок-сополимеризации, обусловливают суммирование свойств, участвующих в реакции веществ.

Наращивание боковых цепей при привитой сополимеризации может протекать как за счет радикально или ионно-цепной полимеризации, так и посредством ступенчатой (миграционной) полимеризации или поликонденсации^{48, 49}.

Синтез привитых сополимеров методами радикально-цепной полимеризации осуществляется посредством передачи цепи при полимеризации мономера в присутствии полимера, путем сополимеризации разветвленных полимеров, содержащих в боковых цепях двойные связи, а также

так называемым «двухступенчатым методом», основанным на введении в полимер пероксидных, перэфирных, диазониевых и других групп, способных в условиях полимеризации разрушаться с образованием активных центров⁴³.

Использование реакции поликонденсации или ступенчатой полимеризации для синтеза привитых сополимеров возможно в тех случаях, когда макромолекулы полимера в основной цепи или боковых ответвлениях содержат реакционноспособные функциональные группы ($-\text{OH}$; $-\text{SH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{COOH}$ и др.) или группировки, способные присоединять протон с образованием новых ковалентных связей (изоциановые группы, трех- или четырехчленные гетероциклы и т. п.). В этом случае образование привитых сополимеров протекает при взаимодействии таких полимеров с соответствующими мономерными веществами или с полимерными блоками, содержащими реакционноспособные концевые группы.

2. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

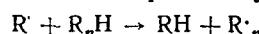
Это наиболее легко осуществимый способ модификации свойств полимеров. Отдельные стадии процесса образования привитого сополимера методами передачи цепи можно представить схемой:

1. Образование активных центров:

- а) при распаде инициатора

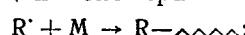


- б) при взаимодействии R^\cdot с макромолекулами R_nH

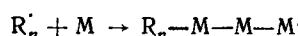


2. Рост цепи:

- а) при гомополимеризации мономера



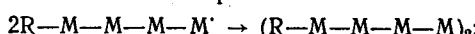
- б) при привитой сополимеризации:



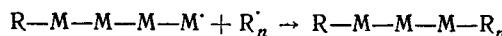
3. Обрыв цепи:

А. Путем рекомбинации:

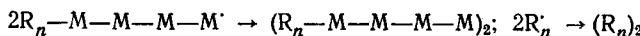
- а) растущих цепей гомополимеризации:



- б) разнородных макрорадикалов:

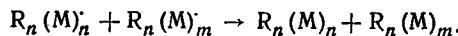


(разветвленный привитой сополимер);



(трехмерные привитые сополимеры).

Б. Путем диспропорционирования:



Как видим, в рассмотренном случае наряду с процессами, обусловливающими образование привитых сополимеров, протекает гомополимеризация.

Реакция передачи цепи характеризуется константой переноса цепи, выражющей отношение константы скорости переноса к константе скорости роста цепей. При проведении полимеризации в растворах, растворители участвуют в передаче цепи. Так, для изопропилбензола константа переноса цепи при 60° составляет $0,8 \cdot 10^{-4}$, а при 100° — $2 \cdot 10^{-4}$. Процесс роста цепей протекает в 10 000 раз быстрее, чем перенос их;

при этом энергия активации передачи цепи значительно выше энергии активации роста цепей; в случае изопропилбензола разница в энергии активации этих реакций составляет 5,5 ккал. Исследование кинетики реакции передачи цепи показывает, что для ее осуществления необходимо поддержать высокую температуру и высокую концентрацию полимера в растворе. Высокая вязкость концентрированного раствора полимера способствует значительному уменьшению вероятности обрыва цепей, что благоприятствует реакциям передачи и роста цепей; многочисленные опыты показали, что в этих условиях достигаются большие выходы привитых сополимеров. Весьма важным фактором при привитой полимеризации, помимо условий проведения реакции переноса, является химическая природа полимера и мономера, определяющая их полярность и реакционную способность, а также наличие пространственных затруднений. Имеются данные о том, что интенсивность привитой сополимеризации, в зависимости от химической природы мономеров или полимеров, убывает в следующем порядке: винилхлорид > винилацетат > стирол; поливинилхлорид > полиакрилонитрил > поливинилацетат > полистирол.

Хотя метод передачи цепи не позволяет получать привитые сополимеры, свободные от примеси гомополимеров, он нашел широкое применение в практике. Так, при полимеризации ряда мономеров (акрилаты, винилацетат и др.) в латексе поливинилхлорида были получены привитые сополимеры, сочетающие в себе свойственную акрилатам и поливинилацетату адгезию и атмосферостойкость с повышенной стойкостью к истиранию, действию химикалей, водо-, бензо- и маслостойкостью поливинилхлорида. Такие сополимеры найдут применение в качестве защитных покрытий и пленочных материалов⁸⁰.

Большое применение в технике приобретают привитые сополимеры каучуков и полистирола или полиметилметакрилата. Синтез таких сополимеров может осуществляться как путем полимеризации мономеров в латексе синтетического или природного каучука в присутствии водорастворимых инициаторов (например, персульфата калия), так и путем полимеризации мономера в присутствии растворенного или набухшего в нем каучука. В зависимости от соотношений каучук: мономер, в результате привитой сополимеризации могут образовываться эластомеры или прочные пластики.

При проведении привитой полимеризации стирола, метилметакрилата или акрилонитрила в латексах натурального или синтетических каучуков в присутствии гидроперекисей и алифатических аминов при 20—50%-ной дозировке мономера, образуются каучукоподобные привитые сополимеры^{81, 82}.

Вулканизация привитых каучуков позволяет получать резины, обладающие повышенной прочностью, атмосферостойкостью и устойчивостью к трению. Такие материалы в США и Англии производятся в промышленном масштабе. Высокая прочность ненаполненных резин на основе привитых каучуков открывает новые перспективы в технике газонаполненных эластомеров. Подобные каучуки позволяют получать более легкие и прочные пенокаучуки, которые, по-видимому, в дальнейшем будут конкурентоспособными по отношению к эластичным пенополиуретанам⁸³.

При получении привитых сополимеров каучука для пластиков, дозировка эластомера по отношению к мономеру не должна превышать 10%. В этом случае полимеризация стирола в латексе приводит к весьма незначительным выходам привитого сополимера.

Ударно-прочный материал получается при введении и 30% каучука⁸⁴. Однако такой материал обладает пониженной твердостью и большими, чем полистирол, остаточными деформациями при сжатии и растяжении.

В последнее время экспериментально показано, что при проведении привитой сополимеризации стирола с каучуком в массе при 80—170° удается получить большой выход привитого сополимера при 5—10%-ных добавках каучука. На основе такого модифицированного каучуком полистирола получаются достаточно твердые и упругие материалы, выдерживающие в 3—5 раз большие ударные нагрузки, чем пластмассы из полистирола или его сополимеров с акрилонитрилом⁸⁵.

Привитые сополимеры стирола с бутадиенстирольным каучуком по диэлектрическим свойствам не уступают так называемому «латексному полистиролу», значительно превышая его по прочностным характеристикам, что позволит использовать эти продукты для получения листовых материалов, пленок и литьевых пластических масс.

Большие возможности для развития принципа прививок за счет передачи цепи открывают способы инициирования привитой сополимеризации γ -лучами и быстрыми нейтронами^{86, 87}.

Скорость радиационной привитой полимеризации зависит от интенсивности облучения, величины дозы, температуры, среды, наличия сенсибилизаторов или ингибиторов и т. п.

Обычно для осуществления радиационных прививок при действии γ -лучей (Co^{60}) облучение проводят при комнатной или несколько повышенной температуре (40—50°) при интенсивности порядка 200 000—300 000 фер/час.

Весьма перспективны методы радиационной прививки, позволяющие осуществить привитую сополимеризацию на поверхностях пленочных материалов (так называемая «поверхностная прививка»)^{87—89}.

Эти методы в дальнейшем позволяют создать рациональные приемы модификации свойств готовых изделий. При проведении привитой полимеризации на поверхностях пленочных материалов, наряду с отмеченными выше факторами большое значение приобретает диффузия мономера в полимер и его распределение между контактирующими фазами (полимером и раствором)⁸⁹.

Процесс диффузии мономера в исходный полимер в значительной степени определяет структуру и свойства получаемого продукта. Диффузия мономера зависит от его коэффициентов диффузии в растворе D_t и в полимере D_p , а также от коэффициента распределения Нернста K (отношение концентрации мономера в полимере к его концентрации в растворе), которым определяется равновесное распределение мономера между обеими фазами. Такое равновесие устанавливается во время диффузии непосредственно у поверхности раздела фаз пленка — раствор. Поверхностная и полная привитая полимеризация возможны в системах, для которых в пленках не возникает слишком большого градиента концентрации мономера. Чем меньше K и больше D_p (в сравнении с D_t), тем меньше градиент концентрации при диффузии. В системе поливинилпирролидон — акрилонитрил и в системе полиметакриловый эфир — акрилонитрил это условие выполняется. При большом коэффициенте распределения K и малом коэффициенте диффузии D_p концентрация мономера непосредственно на поверхности пленки велика и в процессе диффузии наблюдается значительный градиент концентрации. При этом набухает поверхность пленки и ее первоначальная форма изменяется. В такой системе поверхностная прививка без изменения формы полимера возможна в том случае, если проводить набухание пленки при низких концентрациях мономера в растворе и ограничить время диффузии. Полная привитая полимеризация при этом не происходит. Примером этому может служить система полиметакриловый эфир — винилпирролидон⁸⁹.

Некоторые осложнения возникают в связи с тем, что на диффузию мономера в полимере влияет привитой полимер, получаемый из первоначально продиффундированного мономера при облучении.

Привитой полимер в дальнейшем в процессе диффузии действует как третья фаза со своими коэффициентами диффузии и распределения

между раствором и полимером внутри пленки, еще не подвергнутым привитой полимеризацией. Если привитой полимер легче растворим в мономере, чем исходный полимер, то коэффициент распределения мономера между раствором и пленкой возрастает, одновременно замедляется диффузия мономера во внутрь пленки (не подвергнутой привитой полимеризацией). К такому случаю можно отнести систему поливинилбутилен—стирол.

Следует также отметить, что в тех случаях, когда образующийся привитой сополимер более растворим в мономере, чем исходный полимер, существенное влияние на скорость и полноту прививки оказывает осмос. Возможно, что этим объясняется наблюдавшееся в ряде случаев увеличение скорости привитой сополимеризации с увеличением толщины пленки⁸⁹.

В процессе облучения пленок полимеров в среде мономера не исключается образование гомополимеров. Уменьшение примеси гомополимера достигается при применении водных дисперсий мономеров и практически исключается (или сводится к минимуму) при двухстадийном методе привитой сополимеризации. Принцип этого интересного способа радиационной прививки на пленках основан на сравнительно большой жизнеспособности макрорадикалов, образовавшихся при облучении застеклованных полимеров⁸⁸. Это позволяет проводить раздельно облучение и последующую привитую полимеризацию на поверхности облученного полимера, помещенного в среду, содержащую мономер.

Методами радиационной прививки на поверхности полиэтилена винилкарбазола получены материалы, по ряду свойств превосходящие индивидуальные полимеры; такие сополимеры имеют более высокую температуру размягчения, более высокое электрическое сопротивление, чем не облученный или облученный полиэтилен и большую прочность к ударным нагрузкам, чем поливинилкарбазол. При облучении пленок политетрафторэтилена (тефлона) в присутствии стирола на поверхности полимера образуется привитой сополимер. Прививка 1—10% стирола увеличивает адгезию тefлона к полимерным материалам и алюминию.

Интересные результаты достигнуты при радиационной прививке поликарилонитрила к пленкам вулканизированного полидиметилсилоксана⁸⁷. Такой привитой сополимер наряду со свойственной полисилоксанам теплостойкостью обладает значительно меньшим набуханием в бензине, ароматических углеводородах и других органических растворителях.

Привитая полимеризация на поверхностях пленок позволяет получать прочные катион- и анионообменные мембранны высокой обменной емкости. Такие мембранны получены путем сульфирования пленок полиэтилена, содержащих на поверхности привитой сополимер полиэтилена и стирола.

Сульфированная пленка, содержащая 20% привитого к полиэтилену полистирола, имеет прочность после увлажнения 80,5 кг/см². Прочность промышленной мембранны «амберпланс С-1» составляет 17,5 кг/см². Можно предполагать, что полиэтилен ограничивает набухание мембранны из сульфированных привитых сополимеров и в значительной степени определяет прочность таких пленок⁸⁷.

Еще большее повышение прочности и стойкости к водным растворам электролитов может быть достигнуто при привитой сополимеризации полиэтиленовых пленок с дивинилбензолом и его смесями со стиролом.

Метод поверхностной прививки позволяет также получать прочные анионообменные мембранны. В этом случае на поверхность полиэтиленовой пленки прививается поливинилпиридин с последующим переводом пиридиновых групп боковых ответвлений в четвертичные аммониевые основания.

Широкому внедрению методов привитой сополимеризации, основанных на применении ионизирующего облучения препятствуют: 1) труд-

ности, связанные с обеспечением безопасности, регулированием и контролем процесса при работе с γ -лучами; 2) отсутствие методов, позволяющих исключить побочные процессы, обусловливающие деструкцию или сшивание макромолекул полимера в процессе прививки.

В связи с этим, за последнее время обращено внимание на возможность осуществления привитой полимеризации при действии лучей ультрафиолетовой части спектра ($\lambda=254-280$ мкм). При облучении пленок полиэтилена, содержащих бензофенон, в среде акрилонитрила протекает поверхностная прививка, обусловливающая повышение гидрофильности, снижение набухания в углеводородах и изменение адсорбции красителей полимерной пленкой^{90, 91}.

Необходимо отметить, что проведение прививки при УФ-облучении позволяет исключить деструкцию полимера и образование гомополимера, что наряду с безвредностью является большим преимуществом этого метода.

3. ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ

Наряду с рассмотренными методами привитой сополимеризации, основанными на передаче цепи, практическое значение приобретают способы привитой сополимеризации с введением в макромолекулы полимера группировок, легко образующих активные центры полимеризации. Обычно эти группы вводятся в полимеры при автоокислении⁹², озонолизе^{93, 94}, прямом химическом синтезе (например, при взаимодействии хлорангидридов полиакриловых кислот с алкилгидроперекисями)^{92, 95}, при облучении рентгеновскими или γ -лучами на воздухе, электролизе полиакриловой кислоты или карбоксилсодержащих эластомеров^{96, 97}.

Из этого перечня очень перспективен метод, основанный на раздельном озонировании и последующей привитой сополимеризации мономера и озонированного полимерного вещества.

Мягкое озонирование позволяет осуществлять прививки на полимерные пленки и волокна⁹⁸. Принцип метода состоит в обработке пленки (полиэтилен, полистирол и др.) при комнатной температуре озонсодержащим кислородом с последующим выдерживанием материала в растворе или эмульсии мономера при повышенной температуре в атмосфере инертного газа. На поверхности пленки протекает привитая полимеризация, в результате чего ее вес увеличивается на 2–20%.

Прививая акрилонитрил на кристаллический полиэтилен, полученный по методу Циглера, удается резко уменьшить его газопроницаемость и повысить светостойкость. При прививке 15% акриловой кислоты на волокна и пленки полиэтилена получаются материалы с более высокой прочностью и гидрофильностью, способные окрашиваться основными красителями.

Пользуясь методом озонирования, недавно удалось осуществить прививку винильных мономеров на полиамид⁹⁹ и получить привитые сополимеры крахмала и полистирола. Такие сополимеры получены озонированием водной суспензии крахмала с последующей полимеризацией стирола на озонированном крахмале при 70–100° в атмосфере азота¹⁰⁰.

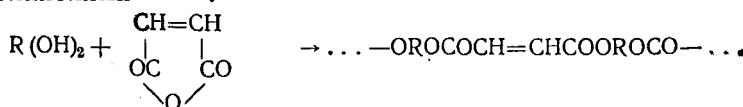
В зависимости от соотношения крахмал/стирол и продолжительности озонирования были получены продукты с различными физико-механическими свойствами. Авторами показано, что привитые сополимеры крахмала и полистирола являются прекрасными стабилизаторами эмульсий воды и стирола.

Метод озонирования весьма перспективен и для модификации свойств многих других природных полимеров. Так, озонирование целлюлозы (хлопкового волокна, вискозного корда) позволяет осуществить прививку акрилонитрила при обработке волокна или корда раствором

мономера на кипящей водяной бане в высоком вакууме (10^{-6} мм рт. ст.)¹⁰¹.

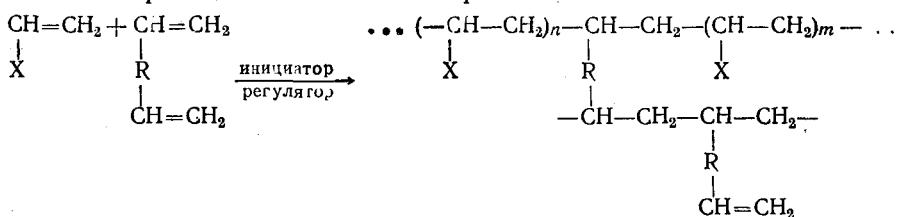
4. ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ. ТРЕХМЕРНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

Получение полимеров, содержащих в основной цепи двойные связи, осуществляется путем поликонденсации α,β -ненасыщенных двухосновных кислот или их ангидридов (малеиновая, аконитовая, итаконовая и др.) с гликолями^{102, 103}:



Полимеры с двойными связями в боковых цепях впервые синтезированы в СССР (1946—1947 гг.)¹⁰⁴.

Принцип метода состоит в сополимеризации непредельных ди- и тетрафункциональных мономеров в условиях, затрудняющих образованием трехмерных структур. Для избежания образования сетчатого полимера процесс проводится в среде нерастворителя (вода, метанол и др.) в присутствии инициатора и регулятора процесса полимеризации (амины, тиоспирты, фенолы)¹⁰⁴. В качестве тетрафункционального мономера можно применить эфиры аллилового спирта и двухосновных кислот. Эта реакция может быть выражена схемой:



Выход растворимого непредельного сополимера составляет 75—85 %. Содержание двойных связей ~20—25 % теоретического, что указывает на разветвленную структуру макромолекул сополимера.

Высокомолекулярные соединения с реакционноспособными двойными связями могут быть также получены при этерификации гидроксилсодержащих полимеров непредельными кислотами или спиртами. Так, при взаимодействии целлюлозы или так называемого «вторичного» ацетата целлюлозы с метакриловым ангидридом получаются метакриловые или ацетометакриловые эфиры, содержащие от 0,1 до 1 метакрильной группы на глюкозный остаток¹⁰⁵.

Инициированная полимеризация ди- или тетрафункциональных мономеров в присутствии полимеров, содержащих двойные связи, в большинстве случаев приводит к образованию нерастворимых трехмерных привитых сополимеров. Ввиду этого такие продукты целесообразно получать не заготовленно, а в процессе производства тех или иных изделий. Так, смеси полиэтиленгликольмалеинатов со стиролом и инициатором применяются в качестве связующих для получения армированных пластиков, защитных покрытий и электроизоляционных компаундов¹⁰². Практическое применение в качестве клеев и специальных паст, отверждающихся при комнатной или повышенной температурах (60—80°), нашли композиции на основе полиакрилатов или разветвленных сополимеров акриловых эфиров и бискарбоксиаллиловых эфиров этиленгликолов с полиэфиракрилатами или диметакриловыми эфирами двух- и многоатомных спиртов. При помощи таких клеев можно получать прочные клеевые соединения металлов между собой и с различными неметаллическими материалами^{76, 106}.

Трехмерная привитая сополимеризация ацетометакриловых или нитрометакриловых эфиров целлюлозы с акриловыми и метакриловыми эфирами представляет значительный интерес для получения новых типов пластических масс и защитных покрытий.

Поверхностное метакрилирование целлюлозных волокон с последующей поверхностной прививкой акрилонитрила позволяет придать хлопчатобумажной ткани повышенную несминаемость и прочность в увлажненном состоянии¹⁰⁷.

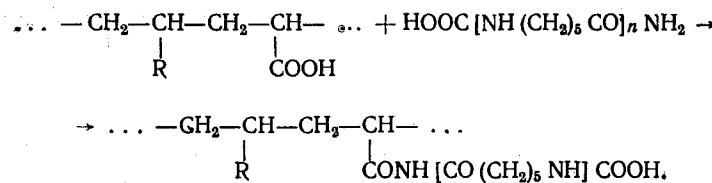
Развитие впервые разработанного в СССР в 1946 г. принципа трехмерной привитой сополимеризации в процессе переработки полимер-мономерных связей в изделия в дальнейшем несомненно позволит создать новые, более рациональные способы получения литьевых пластических масс, связующих, защитных покрытий, газонаполненных пластиков и других полимерных материалов¹⁰⁴.

5. СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ И СТУПЕНЧАТОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Для получения привитых сополимеров методом поликонденсации или ступенчатой полимеризации применяют полимеры, содержащие в макромолекулах $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{SH}$, CH_2O -группы^{1, 43}.

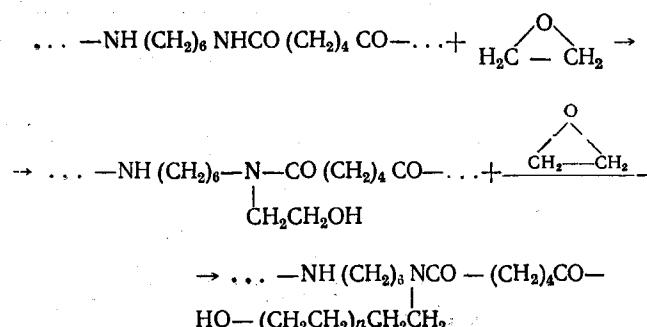
Для осуществления прививок по механизму ступенчатой полимеризации большой интерес представляют полимеры, содержащие в боковых цепях изоциановые группы, эпоксидные или циклооксабутановые циклы^{1, 108}.

При конденсации полиакриловой кислоты или сополимеров, содержащих карбоксильные группы, с поликапролактамом образуются сополимеры¹⁰⁹:



Такие сополимеры обладают весьма широким комплексом свойств и в том числе повышенной светостойкостью, гидрофильностью и накрашиваемостью. Развитие этого способа может позволить получить весьма интересные привитые сополимеры полиакрилонитрила и поликапролактама.

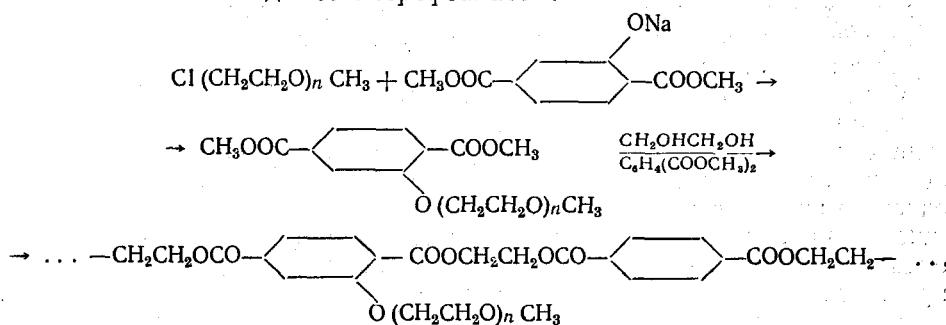
Реакция ступенчатой привитой сополимеризации начинает приобретать практическое значение для модификации свойств нейлона. Так, прививка боковых ветвей полиэтиленоксида к поликапролактаму, нейлону 66 и другим типам полиамидов позволила повысить его гидрофильность и накрашиваемость без снижения температуры размягчения и прочности полимера^{110, 111}. Сущность этой реакции видна из схемы:



Изменение гидрофильтрности нейлона в зависимости от содержания этиленоксидных звеньев видно из следующих данных¹¹⁰:

Содержание C_2H_4O в % к найлону	Влагопроница- мость g/m^2 час
10,6	3,13
32,0	31,0
42,2	32,3
49,5	52,8

Терилен с повышенной гидрофильтостью синтезирован при взаимодействии метилового эфира полиэтиленхлоридрина с алкоголятом диметилокситерефталата и последующей реакцией полученного продукта с этиленгликолем и диметилтерефталатом:



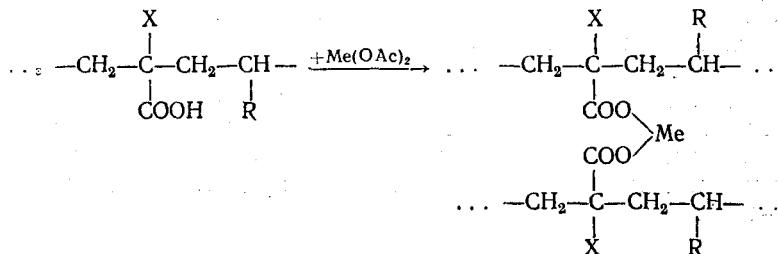
Методами поликонденсации и ступенчатой полимеризации могут быть также получены привитые сополимеры трехмерной структуры. Такие сополимеры получены¹¹² при взаимодействии полимеров, содержащих карбоксильную или амидную группу с капролактамом, а также при взаимодействии полиамидов с резольными смолами, эпоксиполиэфирами и полиуретанами.

6. РЕАКЦИИ СШИВАНИЯ

Наличие в макромолекулах полимеров карбоксильных, альдегидных, гидроксильных, сульфоксильных, изоцианатных, амидных, эпоксидных и ряда других функциональных групп позволяет получать различные типы трехмерных полимеров, обладающих повышенной теплостойкостью, прочностью, постоянной окраской, селективной ионной адсорбцией, ионной электропроводностью и т. п.

Так, например, еще в 1947 г. был предложен способ превращения карбоксилсодержащих полимеров, получающихся сополимеризацией непредельных кислот с различными мономерами (метакрилатами, акрилатами, акрилонитрилом и т. п.) в неплавкое и нерастворимое состояние путем их взаимодействия с ионами двух- и поливалентных металлов и диаминами^{1, 113}.

Карбоксилсодержащие полимеры, будучи смешаны с окислами двух- или многовалентных металлов или их солями (стеаратами, олеатами), в условиях прессования при повышенных температурах (120—140°), реагируют с образованием трехмерных структур:



Полученный материал не плавок, выдерживает нагревание до 250—300° и устойчив к действию растворителей. Физико-химические и механические свойства таких полимеров можно изменять в широких пределах путем изменения химической природы сополимера или сшивающих его окислов или солей металлов. Для превращения карбоксилсодержащих полимеров в трехмерные продукты вместо минеральных окислов могут быть использованы гликоли, многоатомные спирты, диамины или высокомолекулярные соединения, содержащие группы —OH или NH₂ (частично омыленные поливинилацетат, поливинилацетали, полиамиды) ¹¹³. В последнее время этот способ привлекает внимание исследователей и технологов.

Так, например, все большее практическое применение находят сополимеры бутадиена и метакриловой кислоты для получения каучуков, превращаемых в высокопрочную резину при взаимодействии COOH-групп с окислами металлов ¹¹⁴.

Сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой в композиции с частично омыленным поливинилацетатом рекомендуются в качестве отверждаемого нагревом покрытия и связующего, обладающего высокой адгезией к металлам, древесине и пластмассам. Большое практическое значение в лаковой технике приобретают композиции, состоящие из карбоксилсодержащих сополимеров ¹¹⁵ (например, сополимеры бутилметакрилата с 5—10% метакриловой кислоты) и метилольных производных мочевины или меламина ¹¹⁶.

Покрытия на основе таких композиций после прогрева при 80—120° приобретают высокую твердость, эластичность и адгезию к металлам, стеклу, древесине и т. п. В процессе прогрева протекает реакция взаимодействия COOH-групп сополимера с —CH₂OH-группами метилольных производных меламина или мочевины. В результате образуется неплавкий и нерастворимый полимер, по-видимому, трехмерного строения.

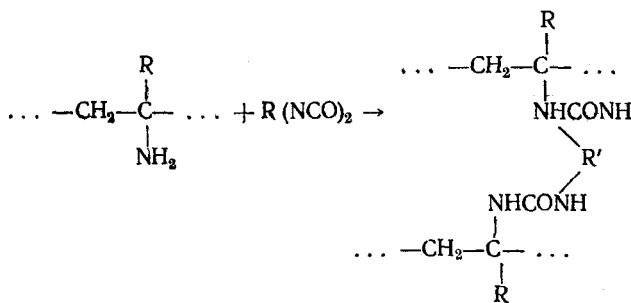
Развитие работ в области получения и применения карбоксилсодержащих полимеров привело к созданию катионообменных смол, способных адсорбировать ионы щелочноземельных металлов; нерастворимые сополимеры поликарбонатной кислоты применяются в качестве катионообменных смол для селективной адсорбции ионов тяжелых металлов (например Fe²⁺) ^{26, 117}.

Разумеется, реакции полимеров, содержащих в макромолекулах хелатофорные группы ²⁶, могут быть с успехом использованы для превращения растворимых и плавких полимеров в нерастворимые, неплавкие теплостойкие продукты.

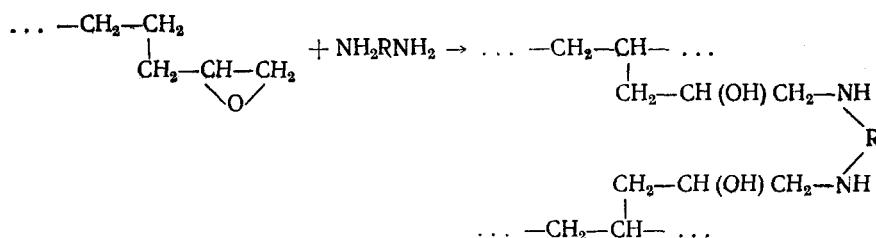
Реакции сшивания макромолекул вследствие поликонденсации или миграционной полимеризации могут быть осуществлены также для гидроксилсодержащих полимеров при их взаимодействии с окислами многовалентных металлов, двухосновными кислотами, динозицианатами и динитрилами или полиэпоксиоединениями. Такие процессы широко используются в технике защитных покрытий, клеев и пластических масс.

Вместо гидроксилсодержащих продуктов частичного омыления поливинилацетата или поливинилацеталей для получения защитных покрытий, отверждаемых нагревом или химической обработкой, предложены сополимеры различных мономеров (акрилатов, метакрилатов, винилакрилата и т. п.) с моногликолевыми эфирами акриловой или метакриловой кислот ¹¹⁸.

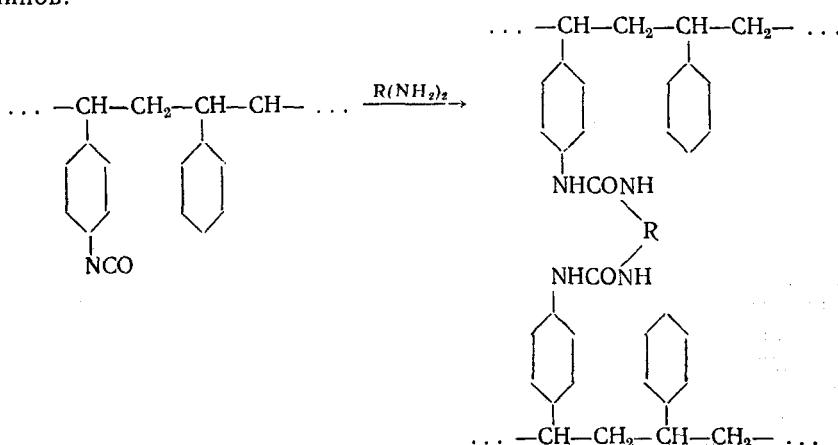
Не меньшие возможности открывают аминосодержащие полимеры и, в частности, поливиниламины ¹¹⁹. Примером трехмерной сополимеризации высокомолекулярных полиаминов является реакция с алкил- или арилдизицианатами, обычно протекающая при умеренных температурах (20—80°):



Наличие в боковых цепях полимера кислородсодержащих трехчленных гетероциклов позволяет получать при их взаимодействии с органическими диаминами, двухосновными кислотами, гликолями, а также с аминосодержащими поликонденсатами (мочевино- и меламиноформальдегидные смолы¹⁰⁸) неплавкие и нерастворимые продукты с высокой адгезией к металлам и стеклу:



Интересные сшитые и разветвленные полимеры можно получить на основе продуктов полимеризации *m*- и *p*-формил-, амино-¹²¹ и оксистирола^{122, 123}, а также *m*- и *p*-стиролизоцианата¹²⁴. Эти мономеры в отсутствии перекисных инициаторов при 110—120° в атмосфере инертного газа способны образовывать сополимеры со стиролом и акрилатами. Такие сополимеры содержат в боковых цепях некоторое количество оксифенильных формилфенильных или фенилизоцианатных групп, способных вступать в различные реакции, приводящие к образованию сетчатых полимеров. Так, например, сополимеры, содержащие 10—15 вес. ч. *p*-формилстирола или стиролизоцианата с 85—90 вес. ч. стирола, могут быть мгновенно отверждены при добавке очень небольших количеств диаминов:



Аналогичные сополимеры *m*- или *p*-оксистиролов при повышенных температурах энергично реагируют с метилольными производными фенола или мочевины, образуя прочные теплостойкие пластики с высокими электроизоляционными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Сб. Успехи химии полимеров, Госхимиздат, 1957, вып. 2, стр. 13.
2. А. А. Берлин, Материалы VIII конф. по физике и химии полимеров, АН СССР, Л., 1955; А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. высшей школы, 1958, № 4, 122, см. также Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 12.
3. Н. Н. Семенов, Основные проблемы химической кинетики, Изд. АН СССР, 1959.
4. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, А. Э. Калмансон, Высокомол. соед., I, 1361 (1959).
5. Н. F. Magk, Proceedings of the Symposium on the role of solid state phenomena in electric circuits, 7, 125 (1957).
6. I. Bohrer, Transact. of № 4 Academy of Science, ser. II, 20, 367 (1958).
7. H. Crassie, The chemistry of high polymer degradation processes, Butterworth Sci. Publ. London, 1956, стр. 265, 294—312.
8. R. Elliot, Photogr. Eng., 4, 133 (1953).
9. R. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pape, N. Matregen, J. Polymer Sci., 16, 101 (1955).
10. R. C. Holtz, Text. Res. Journ., 20, 786 (1950); см. также Волокна из синтетических полимеров, ИЛ, 1957, стр. 439.
11. А. В. Топчиев, М. А. Геддерих, Б. Э. Давыдов, В. А. Каргин, Б. А. Кренцель, И. М. Кустович, Л. С. Поляк, ДАН, 128, 312 (1959).
12. А. А. Берлин, В. П. Парини, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1674.
13. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомол. соед., 12, 1817 (1959).
14. N. Grassie, The chemistry of high Polym. degrad. processes, Butterworth Sci. Publ., London, 1956, стр. 316—323.
15. Ф. Бильмейер, Введение в химию и технологию полимеров, ИЛ, 1959, стр. 496.
16. S. Crawels, G. Smets, Bull. Soc. chim. Belg., 59, 182 (1950).
17. R. Minsk, T. Kenyon, J. Am. Chem. Soc., 72, 2650 (1950).
18. G. Smets, Ang. Chem., 67, 57 (1955).
19. A. Katchalsky, I. K. Miller, J. Polymer Sci., 13, 57 (1954).
20. K. E. Brooks, A. Alevy, India Rubb. World, 127, 791 (1953).
21. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, Ind. Eng. Chem., 45, 2731 (1953).
22. M. A. Smook, I. D. Roche, W. B. Clark, O. G. Hammer, India Rubb. World, 128, 54 (1953).
23. W. F. Busse, M. A. Smook, Ind. Rubb. World, 128, 348 (1953).
24. C. S. Marvel, I. C. Wright, J. Polymer Sci., 8, 495 (1952).
25. G. Kennedy и др., J. Appl. Chem., 8, 459 (1958); 8, 687 (1958).
26. А. А. Берлин, Успехи химии полимеров, ГИТИ, 1959, сбор. 3, стр. 14.
27. Okawara Makoto, Nakagawa Tsutomu, Imoto Eiji, J. Chem. Soc. Jap. (Ind. Chem. Sec.), 60, 73 (1957).
28. А. А. Берлин, К. Кирина, Л. Кузнецова, Мясная индустрия, 27, 6, 48 (1956); см. также Сб. «Новая техника», ВНИИМП, М., 1958, вып. 15, стр. 13.
29. А. А. Берлин, Е. Г. Баканова, Изв. ВУЗ, химия, 2, 4, 622 (1959); Авт. свид. 582745 (1957); А. А. Берлин, Р. В. Узина, П. Л. Шумурак, Авт. свид. 111833 (1957).
30. W. Kegn, R. C. Schulz, Angew. chem., 69, 153 (1957); см. перев. Хим. и техн. полим., 1957, № 5, 40.
31. T. Vickerstaff, Journ. Soc. Dyers a. Colorists, 73, 237 (1957); 237 (1957); см. также, Am. Dyestoff Rep., 47, 2, 33 (1958).
32. З. А. Роговий, Усп. химии, 28, 850 (1959).
33. G. Fischer, F. Perkerson, Text. Res. J., 28, 769 (1958).
34. А. А. Берлин, В. П. Парини, Хим. наука и пром., 1, 44 (1956); см. также Усп. химии, 18, 546 (1949).
35. C. I. Brown, J. Polymer Sci., 5, 465 (1950).
36. R. G. R. Bacon, E. N. Farmer, Proc. Rubber Technol. Confer., London, 1958, стр. 256.
37. I. Le Bras, Kautschuk и Gummi, 10, 8, 194 (1957); см. также, С. г., 246, 1214 (1958).
38. J. Grun, E. F. Swerdfager, Ind. Eng. Chem., 12, 2139 (1956).
39. И. А. Гуторский, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Каучук и резина, 1960, № 5, 3.
40. F. I. Aitter, Kautschuk и Gummi, 10, 222 (1957).
41. G. E. Meuer, W. E. Gibbs, и др., Rubber World, 136, 529, 695 (1957); см. перев. Хим. и техн. полимеров, 1958, № 3, 47.
42. I. T. Сиппееу и др., Trans. a. Proceed. Inst. of Rubb. Ind., (1959).
43. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, Методы получения и свойства привитых и блок-полимеров, ВИНИТИ АН СССР, М., 1958.
44. Е. Н. Иттергут, Н. Магк, Makromol. Chem., 18/19, 322 (1956); см. перев. Усп. химии полимеров, ГИТИ хим. лит., 1957, вып. 2, стр. 237, 18/19.
45. А. А. Берлин, Тезисы докладов по итогам научно-исследов. работ МТИММП за 1955 г., Изд. МПИТ СССР, 1956, стр. 33—36.
46. Н. К. Барамбайм, Механическая деструкция высокомолекулярных веществ. Диссертация, МТЛП, М., 1955.

47. A. Henglein, *Makrom. chemie*, **14**, 2/3, 128 (1955).
48. А. А. Берлин, ДАН, **110**, 401 (1956).
49. А. А. Берлин, Усп. химии, **37**, 94 (1958).
50. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и пром., **4**, 1 (1959).
51. Н. К. Барамбай, Усп. химии, **38**, 877 (1959).
52. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, А. Э. Каулмансон, Высокомол. соед., **1**, 6, 865 (1959).
53. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **29**, 358 (1959).
54. А. А. Берлин, Г. С. Петров, В. Ф. Просвиркина, ЖФХ, **32**, 2565 (1958).
55. D. I. Angier, E. D. Farlie, W. F. Watson, I. R. I. Trans, **34**, 1, 8 (1958); см. перев. Хим. и техн. полимеров, **5**, 78 (1958).
56. D. I. Angier, W. F. Watson, J. Polymer Sci., **18**, 129 (1955), **20**, 235 (1956).
57. R. I. Ceresa, W. F. Watson, Trans. a. Proc. Inst. Rubb. Ind., **35**, 19 (1959); см., перев. Хим. и техн. полимеров, **1**, 152 (1959).
58. В. А. Карагин, Б. М. Коварская, Л. Н. Голубенкова, М. С. Акутин, Г. Л. Слонимский, ДАН, **112**, 486 (1957); см. также Хим. пром., **2**, 13 (1957).
59. Б. М. Коварская, Л. П. Голубенкова, М. С. Акутин, И. И. Левантовская, Высокомол. соед., **1**, 1042 (1959).
60. А. А. Берлин, Б. С. Эльцефон, Высокомол. соед., **1**, 5 (1959).
61. Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. Н. Мизикин, А. А. Берлин, ДАН, **122**, 603 (1958).
62. А. А. Берлин, Е. А. Пенская, ДАН, **110**, 585 (1956); см. также Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, стр. 76.
63. I. L. Ames, I. L. McCurdy, O. R. McIntire, Ам. пат. 2694692 (1954); Голланд. пат. 75849 (1954).
64. Nozaki Kenzic, Канд. пат. 499577 (1954); РЖХим., **1956**, 5231.
65. М. С. Акутин, Хим. наука и пром., **2**, 585 (1957).
66. R. S. Ceresa, W. F. Watson, Trans. a. Proc. Inst. Rubb. Ind., **35**, 19 (1959).
67. E. M. Fettes, I. S. Jorezan, Ind. Eng. Chem., **2**, 217 (1950); см. также I. Doggin, Ind. Rubb. World, **128**, 59, (1953).
68. I. S. Jorezan, I. A. Belisle, Ind. Rubb. World, **130**, 66 (1954).
69. Н. Б. Барановская, А. А. Берлин, М. З. Захарова, А. Н. Мизикин, Авт. свид. 126115 (1957).
70. Н. Б. Барановская, А. А. Берлин, М. З. Захарова, А. Н. Мизикин, Материалы техн. совещания по химии и практическим применению кремнеорганических соединений, ЦБТН, Л., 1958, вып. 2, стр. 88.
71. S. Nitzsche, M. Wick, *Kunstst.*, **8**, 431 (1957).
72. W. Kegel, K. I. Rentenkus, *Makrom. chem.*, **28**, 221 (1958).
73. А. А. Берлин, Усп. химии, **23**, 5 (1954); см., также Усп. химии и технологии полимеров, ГХП, 1955, сб. 1, стр. 63.
74. А. М. Раукин, *Epoxydharze*, Berlin, Springer, 1958.
75. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, ДАН, **123**, 282 (1958); Высокомол. соед., **1**, 951 (1959); см. также Авт. свид. 77902 (1947).
76. А. А. Берлин, Тезисы докладов к совещ. по стеклопластмассам, ГОСИНТИ, М., 1959, стр. 29.
77. А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Е. Ф. Исаева, ДАН, **126**, 83 (1959); Высокомол. соед., **1**, 957 (1959).
78. А. А. Берлин и сотр., Авт. свид. 70763 (1946); 73031 (1946); 68062 (1946); 72663 (1947); 123312 (1948) и др.
79. L. Le Bras, R. Сотр. и поп., Rev. gen. Caoutchouc, **24**, 241, 281 (1947).
80. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. Н. Федосеев, Д. М. Яновский, ДАН, **121**, 644 (1958); Труды по химии и хим. технол., Горький, 1959, вып. 4, стр. 148; см. также Авт. свид. 111857 (1958).
81. S. H. Pinner, V. Wycheley, *Plastics (London)*, **22**, 242, 456 (1957); **22**, 243, 503 (1957); **22**, 244, 27 (1958).
82. A. Swift, J. Appl. chem., **8**, 803 (1958); см. перев. Хим. и техн. полимеров, 1959, № 5, 25.
83. *Rubber Journal*, **132**, № 1, 10 (1957).
84. А. А. Берлин, J. Polymer Sci., **34**, 371 (1959).
85. А. А. Берлин, Н. А. Ханукаева, Тяжелая промышл. Подмосковья, **3**, 14 (1959).
86. А. Чарро, *Industrie des Plastiques modernes*, **1**, 1 (1957); **2**, 34 (1957).
87. W. K. W. Chem, R. S. Mesrobian, D. S. Ballantine, D. I. Metz, A. Hynes, J. Polymer Sci., **23**, 903 (1957).
88. A. Charlesby, S. H. Pinner, Ind. Plast. Mod., **9**, № 9, 30 (1957); там же, № 10, 43 (1957).
89. A. Henglein, W. Sechnabel, *Makromol. Chem.*, **23**, 1/21119 (1957); см. также Ang. Chem., **15**, 461 (1958).
90. G. Oster, L. K. Oster, H. Moroson, J. Polymer Sci., **34**, 671 (1959).
91. G. Oster, J. Polymer Sci., **22**, 185 (1956); **26**, 233 (1957); см. Бельг. пат., 553515 (1957); 560986 (1957).

92. W. Hahn, H. Lechtenböhmer, *Makromol. Chem.*, **16**, 50 (1955).
93. A. Vandert, W. Kobryner, *C. r.*, **244**, 604 (1957).
94. P. Lebel, Thesis University of Paris, 1957, см. также *Rubb. Age*, **82**, 4, 1, 692 (1958); *Rubb. a. Plas. Age*, **39**, 65 (1958).
95. T. Saquusa, M. Nozaki, R. Oda, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. chem. Sect.)*, **57**, 243, 333 (1954).
96. M. Magat, A. Chapiro, I. Sebban, *J. Chem. phys.*, **52**, 709 (1955).
97. G. Smets, A. Poot, M. Mullier, I. P. Vex, *J. Polymer, Sci.*, **34**, 287 (1959).
98. В. А. Каргин, С. Е. Бреслер, В. С. Смирнов, Отчет о поездке в США, ВИНТИ, 1959, стр. 14.
99. В. В. Коршак, К. И. Мозгова, М. А. Школина, *ДАН*, **122**, 4 (1958); см. также Высокомол. соед., **1**, 9 (1959).
100. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, П. И. Конорева, VIII Менделеевский съезд. Рефераты докладов, Изд. АН СССР, 1959, № 6, стр. 45.
101. Б. П. Айходжайев, Х. У. Усманов, В. А. Каргин, VIII Менделеевский съезд. Рефераты докладов, Изд. АН СССР, 1959, № 6, стр. 62.
102. H. Saueg, *Kunstst.*, **48**, 205 (1958).
103. P. Bonardi, *Poliplasti*, **5**, 21, 23 (1957); см. перев. Хим. и техн. полимеров, № 4, 131 (1958).
104. А. А. Берлин, Авт. свид. 70763 (1946); 123312 (1948).
105. А. А. Берлин, Г. А. Макарова, *ЖОХ*, **21**, 1383 (1951).
106. А. А. Берлин, В. Н. Соловьева, С. К. Хомякова, Программа XI конференции по высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1959, стр. 12.
107. B. C. Dorset, *Textile Manuf.*, **1**, 34 (1957); см. перев. Хим. и техн. полим., **5**, 132 (1957).
108. А. А. Берлин. *Усп. химии*, **23**, 5 (1954); А. А. Берлин, Г. Л. Попова, Г. А. Макарова, Высокомол. соед., **1**, 7, 979 (1959).
109. B. Cheptan, G. Valentini, *J. Polymer Sci.*, **34**, 127, 319 (1959).
110. H. C. Haas, S. C. Cohen, A. C. Ogleby, E. R. Karlin, *J. Polymer, Sci.*, **15**, 427 (1955).
111. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед., **1**, 378 (1959).
112. D. I. Soleman, *J. Polymer Sci.*, **14**, 15 (1954).
113. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид., 68062 (1946); 70763 (1946); 73031 (1946); 123312 (1948) и др.
114. С. А. Павлов, Н. С. Хромов, Научные труды Моск. технол. ин-та легкой пром., 1955, сб. 5, стр. 76.
115. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Авт. свид. 122875 (1950); Бюл. изобрет., № 19 (1959).
116. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Е. Ф. Родионова, Авт. свид. 123311 (1950); Бюлл. изобрет., № 20 (1959).
117. W. Kegel, *Chem. Ztg.*, **82**, 71 (1958).
118. А. А. Берлин, В. Н. Баранова, Авт. свид. 77731 (1949); см. также А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Е. Ф. Родионова, Программа 11-й конференции по высокомол. соед., Изд. АН СССР, 1959, стр. 10.
119. А. А. Берлин, Высокомол. соед., вып. 8, 24 (1949).
120. H. Hibson, *J. Polymer Sci.*, **5**, 483 (1950).
121. Н. В. Шорыгина, Стирол, Госхимиздат, 1950, стр. 43.
122. I. H. Updegraff, H. G. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 407 (1949).
123. E. M. Evans, E. S. Whithney, Англ. пат. 691037, 691041, 691103, 6/V. 1953.
124. Ам. пат. 2468713, 26.IV. 1949; С. А., **43**, 5422 (1949).

Институт химической физики
АН СССР