

# УСПЕХИ ХИМИИ

т. XXXI

1962 г.

Вып. 9

## ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

*Г. С. Колесников и Цэн Хань-мин*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1025
II. Карбоцепные привитые сополимеры . . . . .	1026
1. Прививка методом радикальной полимеризации . . . . .	1027
А. Реакция переноса цепи . . . . .	1027
Б. Методы, основанные на наличии в полимере групп, способных распадаться с образованием активных центров, инициирующих полимеризацию мономеров . . . . .	1031
В. Сополимеризация по двойным связям в макромолекуле . . . . .	1033
2. Прививка методом ионной полимеризации . . . . .	1034
А. Катионная полимеризация . . . . .	1034
Б. Анионная полимеризация . . . . .	1035
3. Химическое взаимодействие . . . . .	1036
III. Карбогетероцепные привитые сополимеры . . . . .	1036
IV. Гетероцепные привитые сополимеры . . . . .	1039
V. Гетерокарбоцепные привитые сополимеры . . . . .	1040

### I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов модификации свойств высокомолекулярных соединений является прививка к основной цепи полимера боковых ветвей, природа которых может быть или близка к природе основной цепи или сильно от нее отличаться. Свойства привитых сополимеров в известной мере определяются свойствами полимеров, образующих основную цепь и боковые ветви, но в то же время в привитых сополимерах обнаруживаются свойства, которыми ни один из образующих его полимеров не обладает. В качестве примера можно привести привитые сополимеры дифильного типа, содержащие гидрофильные и гидрофобные цепи (например полистирол на крахмале). Также привитые сополимеры эмульгируют систему «масло — вода», в то время как ни один из полимеров, составляющих эти привитые сополимеры, не является эмульгатором.

Число работ, посвященных синтезу и изучению свойств привитых сополимеров, с каждым годом возрастает, и в настоящее время возникла, по нашему мнению, потребность не только в систематизации литературных данных, но и в классификации привитых сополимеров. Опубликовано несколько обзоров о привитых сополимерах<sup>1-27</sup> и в основу расположения материала в этих обзорах, как правило, положены методы их синтезов. Мы полагаем, что вопрос о классификации привитых сополимеров нужно рассматривать с двух точек зрения. Во-первых, с точки зрения положения всей совокупности привитых сополимеров в ряду других высокомолекулярных соединений. Во-вторых, в связи с взаимоотношением отдельных элементов этой совокупности. Возможны различные пути подхода к решению этих вопросов, но, по нашему мнению, наиболее рациональна классификация Коршака, основанная на структурно-химическом принципе<sup>28</sup>. Исходя из этого принципа, мы<sup>29</sup> предложили классификацию, в соответствии с которой привитые сополимеры могут быть разделены на следующие четыре типа:

I. К основной гомоцепной полимерной цепи привиты боковые гомоцепные ветви (гомоцепные привитые сополимеры).

II. К основной гомоцепной полимерной цепи привиты боковые гетероцепные ветви (гомогетероцепные привитые сополимеры).

**III. К основной гетероцепной полимерной цепи привиты гетероцепные боковые ветви (гетероцепные привитые сополимеры).**

**IV. К основной гетероцепной полимерной цепи привиты гомоцепные боковые цепи (гетерогомоцепные привитые сополимеры).**

В условиях синтеза привитого сополимера полимерные фрагменты, его составляющие, могут образовывать как упорядоченные, так и неупорядоченные структуры, причем одни и те же полимерные цепи, в зависимости от условий проведения реакции, могут быть в той или иной степени упорядоченными или вовсе не образовывать упорядоченных структур. Если условиться называть упорядоченные структуры кристаллическими, а неупорядоченные структуры аморфными, то привитые сополимеры каждого типа из упомянутых выше типов могут быть разделены на четыре группы, в зависимости от того, какие структуры образуют основные цепи и привитые ветви в данном привитом сополимере: а) основная цепь и боковые ветви аморфные (аморфные привитые сополимеры); б) основная цепь аморфная, боковые ветви кристаллические (аморфно-кристаллические привитые сополимеры); в) основная цепь и боковые ветви кристаллические (кристаллические привитые сополимеры); г) основная цепь кристаллическая, боковые ветви аморфные (кристалло-аморфные привитые сополимеры).

Приведенное выше разделение привитых сополимеров на типы и группы позволяет отметить в названии сополимера его структурно-химические и структурные особенности. Предлагаемая классификация охватывает привитые сополимеры, основные цепи и боковые ветви которых могут быть как органическими, так и неорганическими. Мы полагаем, что при помощи этой классификации, в основу которой положен структурно-химический принцип, могут быть систематизированы уже известные привитые сополимеры и выявлены еще не полученные группы привитых сополимеров.

Привитые сополимеры могут быть получены механо-химическим, радиационно-химическим и разнообразными химическими методами. В настоящем обзоре мы не ставим целью рассмотрение синтеза привитых сополимеров всеми известными методами, а ограничиваемся химическими методами получения привитых сополимеров. В качестве примера гомоцепных полимерных составляющих рассмотрены только карбоцепные полимерные структуры, образующие основные цепи или боковые ветви. Получение привитых сополимеров из природных полимеров в статье не рассматривается. Литературные данные о привитых сополимерах расположены в обзоре в соответствии с изложенным выше структурно-химическим принципом.

## **II. КАРБОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ**

**(к основной карбоцепной полимерной цепи привиты боковые карбоцепные ветви)**

Синтезу привитых сополимеров этого типа посвящено большое число работ. Карбоцепные привитые сополимеры получаются несколькими методами, различающимися природой исходных веществ и механизмом реакции прививки. Наиболее широко применяется синтез, основанный на использовании реакции полимеризации, протекающей по свободно-радикальному механизму. Этот способ получения привитых сополимеров имеет наибольшее значение и таким путем могут быть получены привитые сополимеры различного состава с разнообразными свойствами. Следует, однако, оговорить, что при этом методе получения привитых сополимеров трудно регулировать частоту прививки и длину боковых ветвей. Второй метод синтеза карбоцепных привитых сополимеров, основан на полимеризации, протекающей по ионному механизму.

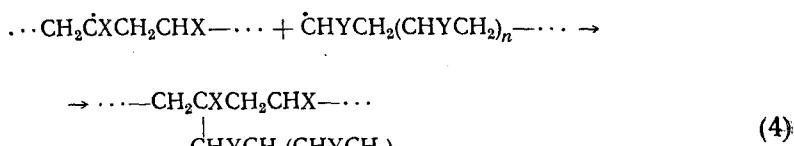
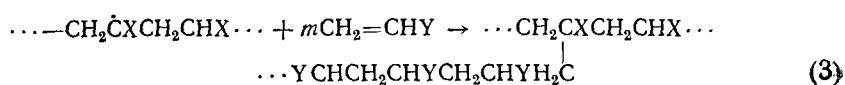
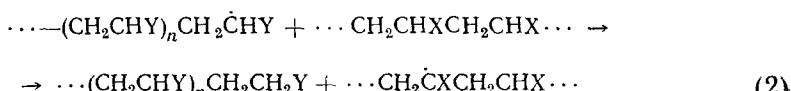
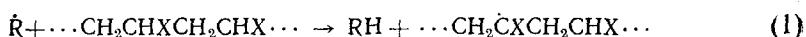
### 1. Прививка методом радикальной полимеризации

Несмотря на общность механизма реакций радикальной полимеризации, пути образования радикалов, необходимых для осуществления прививки, различны. Синтез карбоцепных привитых сополимеров этим методом осуществляется или посредством передачи цепи при полимеризации мономеров в присутствии полимеров, или путем сополимеризации мономеров с полимерами, содержащими двойные связи, или так называемым «двуухступенчатым методом», основанным на введении в полимер групп, способных в условиях полимеризации распадаться с образованием активных центров, по месту которых происходит прививка боковых ветвей.

#### A. Реакция переноса цепи

Этот метод широко применяется для получения привитых сополимеров. Он основан на реакции переноса цепи, происходящей при полимеризации мономера В в присутствии инициатора и заранее введенного в данную систему карбоцепного полимера ААААА, находящегося в растворенном или набухшем состоянии<sup>30-32</sup>. Реакцию полимеризации можно проводить в блоке, в растворе, в эмульсии и в латексе. В результате разложения инициатора начинается образование растущих цепей из мономера В. Растущие полимерные радикалы реагируют с молекулами заранее введенного в систему полимера ААААА и отрывают от него атомы водорода или другие подвижные атомы, в результате чего на полимерных цепях образуются свободные радикалы. Эти вновь образовавшиеся радикалы инициируют полимеризацию мономера В и происходит образование боковых ветвей ВВВВВ, химически связанных с основной полимерной цепью. Число привитых боковых ветвей зависит как от природы полимера АААА и его молекулярного веса, так и от природы атакующих его радикалов.

Опуская стадии образования растущего полимерного радикала, процесс можно выразить схемой:



где  $\text{CH}_2\text{CHX}=A$ ,  $\text{CH}_2\text{CHY}=B$

Уравнения (1) и (2) характеризуют реакцию передачи цепи полимеру при действии первичных радикалов (1) и растущих полимерных радикалов (2). Образование привитого сополимера (3) является результатом присоединения мономера к полимерным радикалам. Теоретически возможна рекомбинация полимерных радикалов (4), приводящая к образованию привитых сополимеров, но вероятность ее мала.

Первые сведения об увеличении величины макромолекул полистирола, полученного полимеризацией стирола в присутствии растворенного в нем полистирола, содержатся в работе Хоутца и Адкинса<sup>33</sup>. Флори<sup>34</sup> предположил, что в этом случае имеет место образование разветвлений, происходящее в результате переноса цепи полимером.

Коршак<sup>13</sup> показал, что сополимеры, получающиеся в результате сополимеризации двух мономеров по радикальному механизму, являются, в подавляющем большинстве случаев, привитыми сополимерами, поскольку основные цепи и боковые ветви в таких сополимерах, образующиеся в результате переноса цепи полимерными молекулами, различаются по составу. Это различие в составе основной цепи и боковых ветвей может быть весьма большим в тех случаях, когда относительная активность одного мономера значительно превышает относительную активность другого мономера. В этих случаях можно ожидать образования сополимеров, в которых основные цепи будут содержать больше остатков более активных мономеров, а боковые ветви будут обогащены менее активными мономерами. В связи с этим можно считать, что первый синтез сополимера по радикальному механизму был одновременно и первым синтезом привитого сополимера.

Ранее предполагали, что только реакция (2) может приводить к образованию макрорадикалов, так как первичные радикалы должны легче взаимодействовать с молекулами мономера, чем с молекулами полимера. Эту гипотезу основывали на более высоком значении энергии активации реакции переноса цепи по сравнению с энергией активации реакции присоединения. Однако Сметс<sup>34</sup> показал, что реакция (1) действительно имеет место, но скорость ее зависит от природы системы мономер — полимер — инициатор. Так, при полимеризации метилметакрилата в присутствии полистирола привитый сополимер образуется с большим выходом, если реакция инициируется перекисью бензоила, а при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты или перекисью третичного бутила количество образующегося привитого сополимера незначительно. В то же время, при полимеризации винилацетата в присутствии полиметилметакрилата образуются заметные и примерно равные количества привитых сополимеров, независимо от природы инициатора. Аналогичны результаты изучения системы винилацетат — полиэтил- $\alpha$ -хлоракрилат<sup>35</sup>. Эффективным инициатором прививки к каучуку оказалась перекись бензоила; применение динитрила азоизомасляной кислоты не приводит к привитому сополимеру<sup>36–38</sup>.

Шульц с сотрудниками<sup>39</sup> определили константы переноса цепи \* при образовании привитых сополимеров полимеризацией мономеров в присутствии полимеров низкого молекулярного веса. Это первая и потому очень интересная попытка исследования механизма синтеза привитых сополимеров методом переноса цепи.

Роль реакции передачи цепи через полимер возрастает при повышении температуры, так как энергия активации реакции передачи цепи больше, чем энергия активации реакции роста. Скорость передачи цепи через полимер зависит также от соотношения полимер : мономер, от подвижности отрываемого атома и от реакционной способности полимерного радикала<sup>8, 9</sup>. Привитые сополимеры должны получаться легче при повышении соотношения полимер : мономер, что обычно и наблюдается<sup>40</sup>. Однако процесс прививки при очень высоких концентрациях полимера может осложниться вследствие возрастания вязкости системы, что может изменить константу переноса цепи, и вследствие того, что образующийся привитый сополимер не будет совмещаться с остальными компонентами системы и будет образовывать новую фазу; последнее приведет

\* Константа переноса цепи — отношение константы скорости передачи цепи к константе скорости роста цепи.

к понижению выхода привитого сополимера и уменьшению числа и длины привитых боковых цепей. Уменьшение выходов привитых сополимеров при повышении концентрации полимера в системе наблюдали Хайс<sup>41</sup> и Берлин с сотрудниками<sup>42</sup>.

Если полимер содержит центры, обладающие большой реакционной способностью (бромэтильные<sup>43</sup>, бромфенильные<sup>44-47</sup> или тиоловые группы<sup>48, 49</sup>), то высокие константы скорости переноса цепи этими группами обеспечивают образование боковых цепей. Так, при действии тиогликоловой кислоты или сероводорода на сополимер метилметакрилата с глицидилметакрилатом в сополимере образуются SH-группы, число которых зависит от количества остатков глицидилметакрилата в сополимере. По месту SH-групп может быть осуществлена прививка боковых цепей<sup>48, 49</sup>. Фокс, Глакман и другие<sup>48, 49</sup>, исходя из кинетической схемы реакции передачи цепи, дали уравнение для определения эффективности прививки\* для системы, в которой прививка происходит в результате передачи цепи SH-группами, связанными с основной цепью. При выводе уравнения авторы постулировали, что молекулярный вес боковых ветвей не зависит от степени прививки и что все свободные радикалы, включая серные радикалы, реагируют с одинаковой скоростью. Уравнение выглядит следующим образом:

$$E \cong \left[ \frac{(1 - \Phi)}{1 - \Phi - y_0 \ln \Phi} \right] \left[ 1 + \frac{(1 + r) y_0^2}{(\Phi + y_0)(1 + y_0)} \right],$$

где  $\Phi$  — непрореагировавшая доля центров передачи цепи, т. е.  $[SH]_{\text{конечная}} / [SH]_{\text{начальная}}$ ,  $y_0$  — первоначальное отношение числа обрывов цепи взаимодействием радикалов к числу обрывов цепи переносом цепи полимеркаптаном, т. е.

$$y_0 = \frac{\left( \frac{K_{\text{обр.}}}{K_{\text{роста}}^2} \right) \times \text{начальная скорость полимеризации}}{C_s [SH]_0},$$

$C_s$  — константа переноса цепи,  $r$  — доля обрывов цепи, происходящих в результате диспропорционирования, т. е.

$$r = \frac{K_{\text{обр. диспропор}}}{K_{\text{обр. общее}}}$$

В одном из примеров найденное значение  $E$  было равно 0,79, а вычисленное по уравнению 0,86.

Иногда некоторые функциональные группы цепи характеризуются повышенной константой скорости переноса цепи, например, метильные и фенильные группы в поливинилацетате и поливинилбензоате<sup>50-52</sup>. Полимерные цепи, содержащие подвижные атомы, могут быть получены сополимеризацией или с участием мономера, содержащего подвижные атомы, или с участием мономера, способного (уже в сополимере) приобретать их в результате дополнительной химической обработки. Так, например, омыление сополимера стирола с аллиlidендиацетатом приводит к получению сополимера, содержащего СНО-группы, атомы водорода в которых легко принимают участие в переносе цепи. Полимеризацией какого-либо винильного мономера в присутствии омыленного сополимера получают привитые сополимеры<sup>53</sup>.

Для каучука и синтетических полидиенов реакция переноса цепи при синтезе привитых сополимеров играет важную роль и протекает наряду с реакциями прямого присоединения по двойным связям<sup>54-57</sup>. В этих

\* Эффективность прививки — весовая доля полимера, привившегося к основной цепи, от общего веса вновь образовавшегося полимера (привитые ветви + новый гомополимер).

случаях динитрил азоизомасляной кислоты, в противоположность перекиси бензоила<sup>58-60</sup>, практически неспособен инициировать прививку. При прививке к каучуку полиметилметакрилата и полистирола получаются боковые ветви небольшой длины и образуются незначительные количества гомополимеров, т. е. прививаемый мономер почти весь расходуется на образование привитого сополимера<sup>38, 62-65</sup>.

Помимо условий реакции переноса цепи весьма важными факторами при синтезе привитых сополимеров методом радикальной полимеризации мономера в присутствии полимера являются пространственные затруднения и химическая природа полимера и мономера, определяющая их полярность и реакционную способность. По способности к образованию привитых сополимеров мономеры и полимеры располагаются следующим образом: винилхлорид > винилацетат > стирол и поливинилхлорид > полиакрилонитрил > поливинилацетат > полистирол<sup>41</sup>.

Перенос цепи многократно использовался для получения привитых сополимеров<sup>40, 50, 66-102</sup>. Так, Роланд и Ричардс<sup>50</sup> полимеризовали этилен в присутствии поливинилацетата под давлением в присутствии перекиси этила и получили привитый сополимер, содержащий полиэтиленовые боковые ветви и полиэтиленовые фрагменты в основной цепи.

Миллер<sup>98</sup> привила полиакрилонитрил к полиакриламиду и нашла, что весь первоначально взятый полиакриламид принимает участие в образовании привитого сополимера. С увеличением числа привитых боковых ветвей температура размягчения привитых сополимеров понижается и в пределе приближается к температуре размягчения неупорядоченного сополимера, содержащего равное число остатков акриламида и акрилонитрила.

Полимеризацией 2-винилпиридина в присутствии полиэтилакрилата (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты) и последующим кислотным гидролизом были получены полiamфолиты<sup>86</sup>. Осуществлена также прививка поливинилацетата, поливинилхлорида, поливинилформиата и полистирола на полиэтилен<sup>40</sup>, акриловой кислоты на полиакриламид<sup>101</sup>, поливинилхлорида на сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты<sup>42, 102</sup>, поливинилацетата на полиэтил- $\alpha$ -хлоракрилат<sup>35</sup>, поливинилацетата на поливинилхлорид<sup>41</sup>, поливинилацетата и полиметилметакрилата на поливинилбензоат<sup>51</sup>.

Реакции переноса цепи не позволяют получить привитые сополимеры в чистом виде, но благодаря своей простоте этот метод синтеза привитых сополимеров нашел широкое практическое применение. Полимеризацией мономеров (стирол, метилметакрилат, акрилонитрил) в латексе природного или синтетического каучука в присутствии водорастворимых инициаторов или полимеризацией мономеров в присутствии растворенного или набухшего в них каучука получают привитые каучукоподобные сополимеры<sup>93, 103</sup>; продукты вулканизации таких каучуков обладают повышенной прочностью, атмосферостойкостью и устойчивостью к трению и могут быть использованы для получения газонаполненных эластомеров.

При синтезе привитых сополимеров, пригодных для получения пластиков, из соответствующего мономера и каучука, количество последнего обычно не превышает 10% количества мономера, однако выходы привитых сополимеров при этом, как правило, невелики. Привитый сополимер, полученный полимеризацией стирола в присутствии 30% каучука, прочен на удар, но обладает пониженной твердостью и большими (по сравнению с полистиролом) остаточными деформациями при сжатии и растяжении<sup>102</sup>. Берлин и Ханукаева<sup>104</sup> нашли, что привитые сополимеры, полученные полимеризацией стирола в присутствии 5—10% каучука, являются твердыми и упругими материалами, выдерживающими в 3—5 раз больше ударные нагрузки, чем полистирол или сополимеры стирола с акрилонитрилом.

Привитые сополимеры, полученные полимеризацией винилхлорида в латексе сополимера бутилметакрилата и акриловой кислоты и полимеризацией смеси бутилметакрилата и акриловой кислоты в латексе поливинилхлорида, обладают хорошей адгезией, светостойкостью, стойкостью к истиранию, к действию воды, растворителей и многих химических соединений<sup>42, 102</sup>.

*Б. Методы, основанные на наличии в полимере групп, способных распадаться с образованием активных центров, инициирующих полимеризацию мономеров*

Наряду с методом переноса цепи большое значение приобретают способы получения привитых сополимеров, основанные на введении в макромолекулы полимеров группировок, легко образующих активные центры полимеризации (полимерные инициаторы). К таким группировкам относятся перекисные и гидроперекисные группы<sup>105–114</sup>, диазогруппы<sup>115</sup>, диазоминовые<sup>116</sup> и дитиокарбоневые<sup>117</sup> группы.

Чаще всего для получения привитых сополимеров используют перекисные и гидроперекисные группы. Обычно эти группы создают в полимерах окислением<sup>75, 118, 119</sup>, озонированием<sup>58, 120–127</sup>, действием перекисных соединений (например на хлорангидрид полиакриловой кислоты<sup>118, 128–130</sup>, на полиальдегиды<sup>131</sup>), облучением рентгеновскими или  $\gamma$ -лучами в присутствии воздуха<sup>24, 25, 132</sup>, электролизом водных растворов полиакриловой кислоты или других полимеров, содержащих карбоксильную группу<sup>133, 134</sup> и другими методами, применяемыми при синтезе низкомолекулярных перекисных и гидроперекисных соединений.

Гомолитический распад перекисных и гидроперекисных групп приводит к одновременному образованию макро- и микrorадикалов, которые инициируют полимеризацию присутствующего мономера с образованием привитого сополимера и гомополимера, соответственно. Фракционирование продуктов реакции прививки позволяет отделить привитые сополимеры от гомополимеров и сравнить относительную реакционную способность радикалов. Сметс с сотрудниками<sup>134</sup> фракционировали продукт полимеризации стирола в диоксане в присутствии сополимера метилакрилата с перекисным третичным бутилакрилатом и нашли, что соотношение между привитыми полистиролом и гомополистиролом сильно зависит от вязкости раствора и возрастает с увеличением вязкости. Это отношение является функцией концентрации мономера и уменьшается при ее повышении. Результаты Сметса были подтверждены Бандере<sup>135</sup>.

При синтезе привитых сополимеров имеет значение и различие в подвижности микро- и макrorадикалов. Микrorадикалы и цепи, образующиеся при действии этих радикалов, обладают гораздо большей подвижностью, чем макrorадикалы и цепи, в состав которых они входят. Вследствие этого скорость обрыва более подвижных цепей значительно больше скорости обрыва менее подвижных цепей, что влечет за собой образование меньшего количества гомополимера.

Способность к образованию полимерных перекисей зависит от строения макромолекул. Марк<sup>136, 137</sup> высказал предположение, что из полистирола можно легко получить гидроперекись, так как цепи полистирола содержат третичные атомы углерода, аналогичные третичным атомам углерода боковой цепи кумола. Однако установлено<sup>75, 110, 118, 138–141</sup>, что в полистироле, в отличие от кумола, образование гидроперекисных групп происходит крайне медленно и с большим трудом. Мец и Месробиан<sup>75, 110, 140</sup> и другие<sup>47, 109, 118</sup> предложили превращать полистирол в поли-*n*-изопропилстирол, изопропильная группа которого легко окисляется с образованием гидроперекиси.

В поли- $\alpha$ -олефинах и сополимерах  $\alpha$ -олефинов, содержащих третичные атомы углерода, при окислении воздухом при относительно мягких условиях (температура  $\sim 70^\circ$ , давление 3 ат), образуются гидроперекисные группы<sup>119</sup>. Найдено, что изотактические полимеры реагируют при этом только на поверхности или же в аморфных областях, расположенных вблизи поверхности, в то время как в атактических полимерах образование гидроперекисных групп происходит во всей массе полимера. Однако и в этом случае большую роль играет поверхность материала, подвергающегося действию озона, и с уменьшением отношения «поверхность : объем» скорость образования перекисных соединений понижается<sup>142, 143</sup>. Прививка полиметилметакрилата к полипропилену приводит к некоторому уменьшению прочности на разрыв, но разрывные удлинения в результате прививки возрастают. Прививкой полистирола к полипропилену и к полибутилену были получены сополимеры с высокой прочностью на удар, не изменяющейся при старении<sup>119</sup>. Озонирование полипропиленена и полиэтилена и последующая полимеризация винильных мономеров в их присутствии были применены для получения привитых сополимеров и другими авторами<sup>144–150</sup>. Прививкой к кристаллическому полиэтилену полиакрилонитрила удается резко уменьшить газопроницаемость и повысить светостойкость полиэтилена<sup>144</sup>, а при прививке к волокнам и пленкам из полиэтилена 15% акриловой кислоты получаются материалы с высокой прочностью и гидрофильностью, способные окрашиваться основными красителями<sup>145, 146</sup>.

Прививка поливинилхлорида к полипропилену и полибутилену приводит к получению материалов с повышенной эластичностью<sup>119</sup>. Пластифицирующее действие углеводородного компонента таких привитых сополимеров отличается от действия обычных пластификаторов, применяемых для поливинилхлорида. Обычные пластификаторы содержат полярные группы, ассоциирующиеся с полярными группами полимера, и действуют как растворители. Поли- $\alpha$ -олефины не совмещаются с поливинилхлоридом и макромолекулы последнего не могут ассоциироваться друг с другом, в результате чего не наблюдается понижения температуры перехода второго рода, как это имеет место при применении обычных пластификаторов.

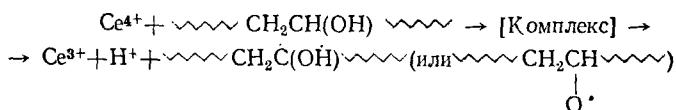
Полимеризацией полистирола в присутствии озонированного изотактического полистирола был получен привитый сополимер, область высокозластической деформации которого простирается от 85 до  $235^\circ$ . Этот привитый сополимер обладает точками перехода, присущими каждому из отдельных сополимеров<sup>124, 151, 152</sup>. В зависимости от соотношения исходных веществ и степени озонирования можно получать привитые сополимеры с различной степенью кристалличности. Такие привитые сополимеры образованы полимерными цепями, состоящими из химически однородных звеньев, но обладающими различной пространственной конфигурацией. Озонированием и последующим разложением перекисных групп получены привитые сополимеры из поливинилхлорида и различных мономеров (этилакрилат, хлористый винилиден, метилметакрилат, акрилонитрил, стирол, винилацетат)<sup>153</sup>, из полистирола и полиакриловой кислоты<sup>127</sup> и другие<sup>154</sup>.

Гидролизом неупорядоченного сополимера метилметакрилата и изопренилацетата получен сополимер, содержащий третичные OH-группы, окисляемые перекисью водорода в гидроперекисные группы. Полимеризация (термическая или окислительно-восстановительная) метилметакрилата в присутствии такой макрогидроперекиси приводит к получению привитых сополимеров<sup>130</sup>. Скорость реакции прививки пропорциональна корню квадратному из концентрации макрогидроперекиси.

При электролизе частично нейтрализованных полимерных карбоновых кислот на аноде образуются свободные радикалы, окисляемые одновременно образующимся кислородом в гидроперекиси, выход которых

составляет 1%. Такие гидроперекиси были применены Сметсом для инициирования полимеризации акриламида в водном растворе<sup>134</sup>.

Нежелательной побочной реакцией при получении привитых сополимеров полимеризацией мономеров в присутствии макроперекисных соединений является образование гомополимеров. Эта реакция может быть практически полностью подавлена, если в системе присутствуют ионы двухвалентного железа<sup>111, 155–158</sup>. В этом случае радикалы НО, образующиеся при распаде макрогидроперекисей, превращаются в анионы  $\cdot\text{OH}$ , и гомополимеры не образуются; реакцию необходимо проводить в эмульсии. Таким путем получены привитые сополимеры из стирола и полистирола или сополимера стирола с 4-винилциклогексаном-1<sup>111</sup>. Весьма перспективен, но мало изучен синтез привитых сополимеров, основанный на окислительно-восстановительной реакции, в которую вступают некоторые соли щерия (например, церийаммонийнитрат) с соединениями, содержащими группы OH, SH, CHO и NH<sub>2</sub><sup>159</sup>. Этим путем удалось осуществить прививку полиакрилонитрила, полиметилакрилата и полиакриламида к поливиниловому спирту<sup>16, 159, 160</sup>.



В этом случае получаются привитые сополимеры, не загрязненные гомополимерами, так как центры инициирования образуются только на полимерной цепи.

Привитые сополимеры могут быть получены из полимеров и сополимеров, содержащих ароматическую аминогруппу. Диазотирование таких высокомолекулярных соединений приводит к полимерной соли диазона, при взаимодействии которой с двухвалентным железом образуется полимерный полирадикал, способный инициировать полимеризацию vinylных мономеров. Таким путем был получен привитый сополимер из полiamиностирола и акриламида<sup>161</sup>.

Как уже отмечалось выше, для получения привитых сополимеров можно использовать высокомолекулярные соединения, содержащие перекисные эфирные и перекисные ангидридные группы<sup>128–130, 134</sup>. Такие полимеры образуются при действии гидроперекиси трет.-бутила или пербензойной кислоты на полимеры и сополимеры, содержащие хлор-ангидридные группы. Скорость образования привитых сополимеров пропорциональна корню квадратному из концентрации макроинициатора.

### B. Сополимеризация по двойным связям в макромолекуле

а. Двойные связи находятся в главной цепи карбоцепных макромолекул. При синтезе привитых сополимеров присоединением радикалов, образовавшихся из мономеров, к двойным связям полимеров происходит рост боковых ветвей в результате полимеризации мономеров. Реакция протекает при более низких температурах и концентрациях полимеров, чем при получении привитых сополимеров методом передачи цепи. Однако при таком методе синтеза привитых сополимеров процесс часто осложняется гелеобразованием и реакцией переноса цепи с участием атомов водорода, находящихся в  $\alpha$ -положении к двойной связи. Наиболее типичными представителями синтетических полимеров, содержащих в цепи двойные связи, являются синтетические каучуки и, естественно, что они были первыми и основными объектами для получения привитых сополимеров данным методом. Привитые сополимеры получены сополимеризацией бутадиенстирольного каучука со стиролом как в блоке в присутствии перекисей<sup>162</sup>, так и в эмульсии<sup>102</sup>. На термомеханических

кривых привитых сополимеров, полученных в блоке, наблюдается две точки перегиба: одна около  $100^\circ$ , характерная для полистирола, и вторая около  $-40^\circ$ , характерная для каучука; исходный каучук имел температуру стеклования в пределах около  $-65$  до  $-70^\circ$ . По термомеханическим свойствам эти привитые сополимеры вели себя как смесь двух полимеров<sup>162</sup>. Вулканизаты привитых сополимеров, содержащих боковые полиметилметакрилатные ветви, присоединенные к бутадиенстирольным основным цепям, превосходят саженаполненные вулканизаты бутадиенстирольных каучуков по прочности на истирание и по прочности на разрыв по надрезу (flex-cut)<sup>163</sup>.

При получении анилиноформальдегидных смол в присутствии бутадиенстирольного каучука образуются привитые сополимеры, прочность вулканизатов которых на разрыв сначала возрастает по мере увеличения содержания смолы, а затем начинает уменьшаться<sup>164</sup>. Сополимеризация стирола с бутадиенакрилонитрильным каучуком в эмульсии в присутствии персульфата калия приводит к образованию привитого сополимера, температура стеклования которого ниже температуры стеклования полистирола на  $\sim 15^\circ$ <sup>102</sup>.

Бромированием полистирола N-бромусукцинимидом в присутствии перекиси бензоила и последующим дегидробромированием продукта бутилатом натрия получен<sup>46</sup> полимер, содержащий двойные связи в основной цепи. Этот ненасыщенный полимер сополимеризовался с винилацетатом в присутствии перекиси бензоила как в блоке, так и в растворе в бензоле; в результате реакции образуются смеси привитых сополимеров и поливинилацетата. Синтезированные привитые сополимеры гидролизованы в привитые сополимеры, боковыми ветвями в которых являются цепи поливинилового спирта; действием уксусного ангидрида боковые ветви были вновь превращены в поливинилацетатные<sup>46</sup>.

б. Двойные связи находятся в боковых ветвях макромолекул. Сополимеризацией моновинильных мономеров (стирол, метилметакрилат и др.) с такими дивинильными мономерами как этилidenдиметакрилат, дивинилбензол, аллилметакрилат при низкой концентрации дивинильного компонента можно получить растворимые сополимеры, содержащие двойные связи в боковых ветвях<sup>165</sup>. Сополимеризация таких сополимеров с винильными мономерами приводит к привитым сополимерам. Получены<sup>166, 167</sup> привитые сополимеры на основе полиакрилонитрила, содержащие боковые цепи из полиакриловой кислоты или из поливинилацетата. Исходный сополимер был синтезирован полимеризацией акрилонитрила, содержащего 0,007—0,028 мол. % N,N'-метилен-бис-акриламида. При этих концентрациях образуются сополимеры, содержащие боковые ненасыщенные группы, по месту которых и происходит прививка боковых ветвей. Повышение концентрации N,N'-метилен-бис-акриламида выше 0,028 мол. % приводит к сополимерам, растворимость которых в диметилформамиде становится неполной, по-видимому, в результате образования сополимеров сетчатой структуры. Кроч и Шоттон<sup>168</sup> нашли, что жидкий полибутидан (M  $\approx$  1300), содержащий  $\sim 60\%$  боковых винильных групп, сополимеризуется с малеиновым ангидридом и с высыхающими маслами. И в этом случае наблюдалось образование трехмерных структур. Вероятность образования трехмерных структур следует всегда иметь в виду при синтезах привитых сополимеров, основанных на использовании ненасыщенности боковых цепей.

## 2. ПРИВИВКА МЕТОДОМ ИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### A. Катионная полимеризация

При описании процессов ионной полимеризации часто используют терминологию, применяемую при описании процессов радикальной полимеризации (инициирование, рост цепи, обрыв цепи, перенос цепи),

хотя механизмы этих процессов совершенно различны. Синтез привитых сополимеров сополимеризацией стирола в четыреххлористом углероде или других растворителях, в которых растворен поли-*p*-метоксистирол, в присутствии  $\text{BF}_3$  или  $\text{SnCl}_4$  при 0—20° можно отнести к методу, основанному на реакции переноса цепи, хотя механизм этой реакции еще не выяснен до конца. Найдено<sup>169</sup>, что скорость полимеризации стирола не зависит, а состав привитого сополимера почти не зависит от концентрации поли-*p*-метоксистирола. Стирол не полимеризуется при молярном соотношении стирол : поли-*p*-метоксистирол меньше, чем 1,65 : 37,7. Попытка получить привитые сополимеры из поли-*p*-метоксистирола и винил-*p*-бутилового эфира, винилэтилового эфира, пинена, изобутина или N-винилпирролидона оказалась безуспешными. Авторы<sup>169</sup> пришли к выводу, что количество полимер — мономерных комбинаций, доступных для исследования, ограничено вследствие того, что: 1) полимер должен реагировать с атакующими его карбокатионами, 2) полимер должен растворяться в подходящем для катионной полимеризации растворителе и 3) различие в растворимости должно быть таким, чтобы было возможно отделение гомополимеров от привитых сополимеров.

Получены<sup>170</sup> привитые сополимеры полимеризацией стирола в присутствии хлористого алюминия и поливинилхлорида; полистирол образовывал в этом случае боковые ветви. Наряду с образованием привитых сополимеров при этом происходит гомополимеризация стирола и деструкция поливинилхлорида. Найдено, что к поливинилхлориду и сополимеру винилхлорида с винилиденхлоридом легко прививаются стирольные и инденовые ветви; транс-стильбен и индол также образуют с ними привитые сополимеры. Понижение температуры полимеризации и применение четыреххлористого титана вместо хлористого алюминия значительно уменьшают деструкцию привитых сополимеров. Аналогичным образом получен привитый сополимер из полихлорметилстирола и изобутина в присутствии бромистого алюминия<sup>171</sup>.

#### Б. Анионная полимеризация

Полибутадиен и его сополимеры, содержащие двойные связи, реагируют со стиролом, акрилонитрилом и  $\alpha$ -метакрилонитрилом в присутствии натрия или гидрида натрия с образованием привитых сополимеров, причем боковые ветви присоединяются к основной цепи по месту ненасыщенности. Образованию привитых сополимеров благоприятствует высокая концентрация мономера и поэтому реакцию целесообразно проводить без растворителя<sup>172</sup>.

Недавно<sup>173</sup> удалось получить привитые сополимеры, состоящие из основных цепей полиметилметакрилата и боковых полистирольных ветвей. Синтез таких привитых сополимеров основан на том, что карбанионы полистирола реагируют со сложноэфирными группами полиметилметакрилата. В качестве катализаторов были применены бензилнатрий и фенилизопропилкалий. Эти катализаторы в среде тетрагидрофурана ионизированы и образуют растворы красно-фиолетового цвета. К раствору катализатора прибавляют стирол; при добавлении первых же капель мономера к раствору катализатора цвет становится красно-оранжевым, что указывает на образование аниона стирола и полимеризацию последнего. Если затем при низкой температуре прибавить концентрированный раствор полиметилметакрилата в тетрагидрофуране, то начинается изменение окраски, обусловленное исчезновением монокарбаниона полистирола, который реагирует со сложноэфирными группами и образует боковые ветви.

### 3. Химическое взаимодействие

К карбоцепным привитым сополимерам можно отнести, хотя в какой-то мере и условно, привитые сополимеры, в которых карбоцепные основные цепи и карбоцепные боковые ветви связаны не углерод-углеродной связью. Относительная доля таких гетероцепных «связок» может быть весьма мала и их присутствие не будет сказываться на свойствах привитых сополимеров.

Привитые сополимеры такого типа получены взаимодействием полистирола, содержащего концевую аминогруппу (такой полистирол образуется при полимеризации стирола в присутствии натрия в жидком аммиаке), с сополимерами, содержащими небольшие количества  $\beta$ -изоцианатоэтилметакрилата<sup>174</sup>. В таких привитых сополимерах боковые ветви и основная цепь связаны мочевинными группами. В качестве исходных сополимеров были использованы сополимеры  $\beta$ -изоцианатоэтилметакрилата с метилметакрилатом, бутилметакрилатом, лаурилметакрилатом, бутилакрилатом, акрилонитрилом, стиролом и винилтолуолом. О ходе реакции прививки можно было следить по исчезновению титруемых амино-групп во времени. Лучше всего изучена прививка стирола к сополимеру метилметакрилата и  $\beta$ -изоцианатоэтилметакрилата.

### III. КАРБОГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

#### (к основной карбоцепной полимерной цепи привиты боковые гетероцепные ветви)

При синтезе карбогетероцепных привитых сополимеров чаще всего исходят из карбоцепных полимеров, содержащих боковые реакционноспособные атомы и группы ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOR}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{SOCl}$ ,  $\text{CHO}$  и другие<sup>11, 26, 136, 175–199</sup>). Для получения привитых сополимеров этого типа можно также использовать реакцию сополимеризации винильных мономеров с гетероцепными полимерами, содержащими концевую ненасыщенную группу<sup>196, 197, 200, 201</sup>. Одновременная полимеризация и поликонденсация, происходящая при нагревании смесей винильного мономера, содержащего сложноэфирную или карбоксильную группу, и  $\omega$ -оксикарбоновой кислоты или полиэфира этой кислоты, приводят к образованию карбогетероцепных привитых сополимеров<sup>196, 197, 202–204</sup>. Вместо полиэфира  $\omega$ -оксикарбоновой кислоты можно применять полиэфиры из дикарбоновых кислот и гликолей; реакция в этом случае осложняется образованием трехмерных структур<sup>203</sup>.

Недавно<sup>205</sup> получены привитые карбогетероцепные сополимеры взаимодействием фенолформальдегидных смол с хлорангидридами дикарбоновых кислот и бис-фенолами на границе раздела фаз. Этим методом можно получить привитые сополимеры с различными свойствами, зависящими от природы и соотношения исходных веществ.

Несколько работ посвящено прививке полиоксиэтилена к различным полимерам и сополимерам взаимодействием последних с окисью этилена. Прививка полиоксиэтилена к поливиниловому спирту приводит к уменьшению жесткости и твердости, присущих пленкам из поливинилового спирта, и к увеличению термопластичности и улучшению адгезионных свойств. Полученные привитые сополимеры сохраняют хорошую растворимость в воде и могут быть использованы в различных реакциях, так как содержат первичные  $\text{OH}$ -группы в боковых цепях и вторичные  $\text{OH}$ -группы в основной цепи<sup>178</sup>. Полиоксиэтиленовые боковые ветви можно привить к сополимерам стирола и винилового спирта, полученным омылением сополимеров стирола с небольшими количествами винилацетата.

В результате образуются привитые сополимеры дифильного типа, содержащие гидрофобные основные цепи и гидрофильные боковые ветви<sup>136</sup>. Сополимеры стирола с акриловой кислотой так же реагируют с окисью этилена, образуя привитые сополимеры с полиоксиэтиленовыми боковыми ветвями<sup>179</sup>. Привитые сополимеры обладают хорошей адгезией к стеклу и могут применяться как вещества, препятствующие накоплению зарядов статического электричества на полимерных материалах. При действии 2,4-толуилендиизоцианата на такие привитые сополимеры образуются трехмерные эластичные продукты. В сополимере стирола с диметиловым эфиром малеиновой кислоты сложноэфирные группы были превращены в β-оксиэтиламидные группы и взаимодействием с окисью этилена были получены привитые сополимеры с полиоксиэтиленовыми боковыми ветвями<sup>175</sup>. Сополимер стирола с аллил-ацетатом был гидролизован в сополимер стирола с аллиловым спиртом; по месту образовавшихся OH-групп происходила прививка боковых ветвей при реакции с окисью этилена<sup>175</sup>. Взаимодействием окиси этилена с полиакриламидом получены привитые сополимеры с малым коэффициентом полимеризации боковых ветвей<sup>180</sup>; одновременно происходило образование полимеров сетчатой структуры. При конденсации полиакриламида или сополимеров акриламида с полигликольхлоргидрином также образуются привитые сополимеры<sup>181</sup>.

Возможен синтез карбогетероцепенных привитых сополимеров, боковые ветви которых образованы сложными полиэфирами. Они получаются как переэтерификацией полиэфиров с полимерами, содержащими сложноэфирные или карбоксильные группы, так и сополимеризацией винильных мономеров с полиэфирами из ω-оксикарбоновых кислот, содержащими концевую ненасыщенную группу; образуются они и при одновременной полимеризации и поликонденсации винильных мономеров со сложноэфирными группами и ω-оксикарбоновых кислот или их полиэфиров<sup>189, 204</sup>. Найдено, что прививка к полиметилметакрилату сложных гетероцепенных полиэфиров, способных давать упорядоченные структуры, приводит к получению привитых сополимеров, также обладающих упорядоченной структурой<sup>175, 189–193, 195–197, 199, 203, 204</sup>, причем упорядоченность бывает столь высокой, что происходит образование сферолитов, наблюдаваемых в поляризованном свете<sup>197, 198, 200, 203, 204</sup>.

В результате изучения переэтерификации между полиметилметакрилатом и различными сложными гетероцепенными полиэфирами было установлено, что прививка боковых ветвей из полиэфиров, способных образовывать области упорядоченной структуры, приводит: 1) к сворачиванию макромолекул в растворе в более симметричные глобулы, что проявляется в уменьшении характеристической вязкости и одновременном возрастании константы Хаггинса; 2) к изменению физических свойств, в частности к уменьшению разрывной прочности и значительному увеличению разрывных удлинений (до 200–240%); 3) к повышению температуры размягчения при определенном, оптимальном для каждого случая, соотношении между боковыми ветвями и основной цепью. Структура и свойства привитых сополимеров, полученных переэтерификацией, зависят не только от соотношения исходных веществ и их природы, но и от продолжительности реакции<sup>195</sup>. Увеличение продолжительности переэтерификации сверх оптимальной приводит к эфиролизу боковых полиэфирных ветвей сложно-эфирными группами полиметилметакрилата, к потере упорядоченности структуры и изменению физических свойств, которые приближаются к свойствам полиметилметакрилата.

Одним из нас и Гургенидзе было показано, что при взаимодействии изотактического полиметилметакрилата с полиэтиленазеланинатом также образуются привитые сополимеры упорядоченной структуры<sup>192</sup>.

Привитые сополимеры, содержащие боковые полиэфирные ветви из  $\omega$ -оксикарбоновых кислот, были получены нами взаимодействием  $\omega$ -оксипеларгоновой кислоты с сополимером стирола и малеинового ангидрида в условиях, обеспечивающих поликонденсацию оксикарбоновой кислоты, и взаимодействием сополимера стирола и малеинового ангидрида с полиэфирами из  $\omega$ -оксиэнантовой,  $\omega$ -оксипеларгоновой и  $\omega$ -оксиундекановой кислот <sup>197, 198</sup>. И в этом случае могут быть получены привитые сополимеры упорядоченной структуры, способные образовывать сферолиты. Термомеханические свойства привитых сополимеров занимают промежуточное положение между термомеханическими свойствами полиэфиров и сополимера стирола с малеиновым ангидридом. Прививка полиэфиров к сополимеру стирола с малеиновым ангидридом обусловливает высокоэластическое состояние привитых сополимеров при повышенных температурах, подобно тому, как это наблюдалось Козловым с сотрудниками при прививке полиакриловой кислоты к полистиролу <sup>127</sup>. ИК-спектры привитых сополимеров из сополимера стирола с малеиновым ангидридом и полиэфиров отличаются от ИК-спектра исходного сополимера наличием полос поглощения при 1700—1750 и 1200  $\text{см}^{-1}$ , характерных для сложноэфирных групп, и полосы поглощения при 3000  $\text{см}^{-1}$ , характерной для COOH-группы <sup>198</sup>.

Привитые сополимеры упорядоченной структуры получены также сополимеризацией метилметакрилата и акрилонитрила с полиэфирами из  $\omega$ -оксипеларгоновой и  $\omega$ -оксиэнантовой кислот; полиэфиры содержали концевую метакрильную группу, которую вводили обработкой полиэфиров хлорангидридом метакриловой кислоты <sup>175, 197, 200</sup>. Сополимеризацию с метилметакрилатом проводили в блоке <sup>175, 197</sup>, а с акрилонитрилом — в блоке и в эмульсии <sup>200</sup>.

Одновременной полимеризацией и поликонденсацией метакриловой и  $\omega$ -оксипеларгоновой кислот были получены привитые сополимеры дифильного типа, в которых основную цепь образовывала полиметакриловая кислота, а боковые ветви представляли полиэфир из  $\omega$ -оксипеларгоновой кислоты. Полученные привитые сополимеры обладают, в отличие от полиметакриловой кислоты, эластичностью при повышенных температурах и имеют упорядоченную структуру при содержании  $\omega$ -оксипеларгоновой кислоты в исходной смеси от 50 вес. % и выше. В этом случае также наблюдалось образование сферолитов <sup>203</sup>. Этим же методом были получены привитые сополимеры упорядоченной структуры из метилметакрилата и  $\omega$ -оксипеларгоновой кислоты и из метилметакрилата и  $\omega$ -оксиэнантовой кислоты.

Прививке полiamидных боковых ветвей к карбоцепным полимерам посвящено несколько работ <sup>182—188, 197, 205</sup>. Найдено, что взаимодействием  $\epsilon$ -капролактама с поликарболовой кислотой, полиметилакрилатом <sup>182</sup> и сополимерами стирола с акриловой кислотой, метилакрилатом и малеиновым ангидридом <sup>183, 188</sup> могут быть получены привитые сополимеры. Реакция ограничивается рядом факторов, как-то: потерей аминогрупп, образованием сетчатых структур, неоднородностью расплавленной реакционной смеси и т. п. Большое влияние на образование привитых сополимеров оказывает совместимость исходных веществ. Вихтерле и Грегор попытались получить привитые сополимеры взаимодействием сополимера стирола и N-метакрилкапроамида с  $\epsilon$ -капролактамом в присутствии Na-капролактама; однако, несмотря на низкую температуру (70—80°) уже в самом начале реакции происходит желатинизация реакционной смеси вследствие образования сетчатых структур в результате реакции Кляйзена между диацилимиидными группами, принадлежащими разным полимерным цепям <sup>184</sup>. Догадкин с сотрудниками нашли, что нагревание карбоксилсодержащих бутадиенстирольных каучуков с  $\epsilon$ -капролактамом при 200—220° приводит к присоединению

капролактама к каучуку, но реакция протекает медленно. Для ускорения реакции были использованы натрий и эфират фтористого бора<sup>185, 186</sup>. Привитые сополимеры из полиметилметакрилата и капролактама получены Валентайном<sup>187</sup>.

Привитые сополимеры, содержащие боковые ветви из полиэнантамида, получены нами поликоденсацией аминоэнантовой кислоты в присутствии сополимера стирола с малеиновым ангидридом или в присутствии полиакриловой кислоты; в последнем случае образуются привитые сополимеры дифильного типа<sup>197, 206</sup>. Реакцию проводят в твердой фазе при 185° и получают привитые сополимеры аморфной или упорядоченной структуры в зависимости от соотношения исходных веществ.

#### IV. ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

##### (к основной гетероцепной полимерной цепи привиты гетероцепные боковые ветви)

Гетероцепные полимеры, содержащие в цепи реакционноспособные группы ( $\text{CONH}$ ,  $\text{SO}_2\text{NH}$ ,  $\text{NHCONH}$ ,  $\text{NHCOO}$  и т. п.) могут быть превращены в гетероцепные привитые сополимеры или взаимодействием с веществами, способными превращаться в гетероцепные полимеры (например с окисями алкиленов), или же взаимодействием с уже готовыми полимерами<sup>207</sup>.

Полиамидные синтетические волокна, применяемые в современной текстильной промышленности, обладают низкими гидрофильными свойствами, что ограничивает области их применения. Прививка полиоксиэтиленовых боковых ветвей к полиамидам (у атома азота) дала наиболее обнадеживающие результаты при попытках синтеза высокоплавких гидрофильных полiamидов.

Хаас с сотрудниками<sup>208</sup> исследовал реакцию поликапролактирования ряда полиамидов (поликапролактам, полигексаметиленадипамид, смешанные полиамиды, метоксиметилированные полиамиды, полиамид, содержащий в цепи сульфамидные группы, полимочевина, синтезированная из 2,4-толуилендиизоцианата и гексаметилендиамина). В качестве оксиалкилирующих средств были применены окись этилена, окись пропилена, этиленкарбонат, эпихлоргидрин; однако удовлетворительные результаты были получены только с окисью этилена. Синтезированные привитые сополимеры, содержащие полиоксиэтиленовые боковые ветви, почти не отличались от исходных полиамидов по температуре плавления, кристалличности и растворимости; так, прививка к полигексаметиленадипамиду ~60% полиоксиэтилена понижает т. пл. до ~220°. Поскольку полиоксиэтиленовые ветви действуют как внутренний пластификатор, то привитые сополимеры более эластичны, чем исходные полиамиды; прочность привитых сополимеров ниже, чем соответствующих полиамидов. Введение полиоксиэтиленовых боковых ветвей сильно сказывается на паропроницаемости полиамидов. Для полигексаметиленадипамида паропроницаемость составляет 3,13  $\text{g}/\text{m}^2/\text{час}$ ; прививка 50% полиоксиэтилена повышает паропроницаемость до 52,8  $\text{g}/\text{m}^2/\text{час}$ .

Получение привитых сополимеров с полиоксиэтиленовыми ветвями действием этиленкарбоната на полиамиды описано также Соннергскогом<sup>209</sup>.

Изучена<sup>180, 210, 211</sup> прививка полиоксиэтилена на капроновые порошки, пленки и волокна, а также на пленки из полигексаметилентиодивалерамида и из смешанного полиамида анид Г-669<sup>180, 210</sup>. Оказалось, что реакция поликапролактирования полиамидов протекает не только на поверхности, но и в массе пленок, нитей и порошков. Получен полиоксиэтилированный поликапролактам, хорошо растворимый в спирте, и

полиоксиэтилированный анид Г-669, растворимый в воде. Синтезированы привитые сополимеры, в которых к основной полиамидной цепи привиты боковые ветви полиакриловой кислоты<sup>212</sup>.

Взаимодействием Na-производного диметилового эфира окситетрафталевой кислоты с полиоксиэтиленом, концевая OH-группа которого заменена атомом хлора, и последующей переэтерификацией этиленгликолем Колеман получил привитые сополимеры полиэтилентерефталата с высокой температурой плавления, с хорошими физическими свойствами и повышенной окрашиваемостью волокон из такого привитого сополимера<sup>213</sup>.

Привитые сополимеры из аминокислот получены полимеризацией ангидридов N-карбокси- $\alpha$ -аминокислот в присутствии полилизина или полиарнитина, используемых в качестве макроинициаторов<sup>214</sup>. Из триптина и ангидрида N-карбокситирозина получен привитый сополимер, растворимый в воде. Модифицированные этим способом энзимы, к которым прививается от 5 до 10% тирозина, полностью сохраняют протеолитическую активность<sup>215</sup>. Высказано предположение, что возможна прививка боковых линейных ветвей к тем функциональным группам, от которых в наименьшей степени зависит биологическая активность энзимов, антител и антигенов, и возможно получение таким путем модифицированных биологически активных протеинов; последние, в свою очередь, при помощи ковалентных связей можно присоединить к полимерам, не растворимым в воде.

#### V. ГЕТЕРОКАРБОЦЕПНЫЕ ПРИВИТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

(к основной гетероцепной полимерной цепи привиты карбоцепные боковые ветви)

Привитые сополимеры этого типа получены полимеризацией винильных мономеров в присутствии гетероцепных полимеров, причем использованы реакции с участием перекисных групп и реакция переноса цепи.

Полимерные гетероцепные соединения, содержащие перекисные группы, образуются при действии на такие полимеры озона или кислорода воздуха при повышенной температуре. Такие полимерные перекисные соединения инициируют полимеризацию винильных мономеров, в результате чего получаются гетерокарбоцепные привитые сополимеры. Этот метод синтеза привитых сополимеров интенсивно изучает Коршак с сотрудниками<sup>216-226</sup>.

Методом озонирования гетероцепных полимеров и последующей полимеризацией винильных мономеров, Коршак с сотрудниками<sup>216-221</sup> осуществили прививку полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата, поливинилиденхлорида и полиакрилонитрила к волокнам и пленкам из капрона, анида, энанта, смешанного полиамида анида Г-669 и лавсана (полиэтилентерефталата). В принятых авторами условиях наибольшей реакционной способностью обладает стирол. Выходы привитых сополимеров возрастают с уменьшением степени ориентации полиамида; в одинаковых условиях озонирования и прививки привес в результате прививки стирола к аниду Г-669 в несколько раз выше, чем к капрону<sup>220</sup>. Озонирование полиамидов сверх оптимальной продолжительности приводит к понижению механической прочности привитых сополимеров, но даже после 6-часового озонирования и последующей прививки полистирола прочность капроновых пленок составляла 72% прочности исходной пленки.

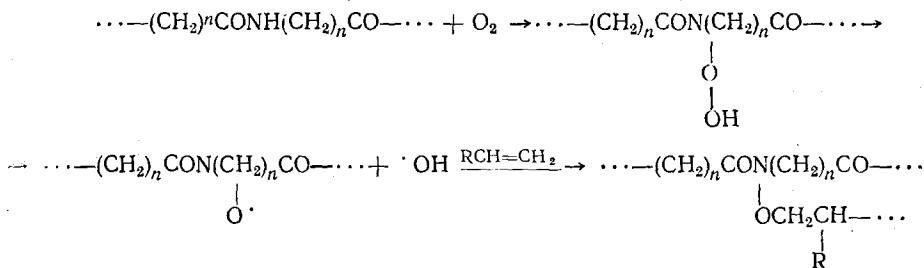
На примере лавсана показана возможность получения из гетероцепных полиэфиров привитых сополимеров с карбоцепными боковыми ветвями с использованием предварительного озонирования для создания центров полимеризации<sup>221</sup>. Из испытанных мономеров (стирол, винилidenхлорид, акрилонитрил и винилацетат) стирол образует привитые со-

полимеры легче всего; как и в случае полиамидов выходы привитых сополимеров понижаются с повышением ориентации изделия (пленка, волокно), к которому происходит прививка.

Непродолжительная обработка лавсановой пленки озоном и последующая сополимеризация со стиролом приводят к увеличению удлинения при разрыве, но одновременно прочность на разрыв понижается. Метод озонирования был использован для получения привитых сополимеров из лавсана и акриловой кислоты<sup>154</sup>.

Коршак с сотрудниками предложили активировать полиамиды и полиэфиры не озонированием, а нагреванием пленок и волокон из этих полимеров в атмосфере воздуха или азота<sup>222-226</sup>. Активированные таким образом пленки и волокна при нагревании с винильными мономерами образуют в поверхностном слое привитые сополимеры.

Авторы предполагают, что изделия из полиамидов и полиэфиров (пленки, волокна, порошки) содержат некоторое количество сорбированного воздуха, который в условиях хранения взаимодействует с полиамидами или полиэфирами с образованием перекисных центров. Нагревание таких материалов даже в отсутствие кислорода приводит к распаду перекисных центров и продуцированию свободных радикалов, инициирующих сополимеризацию с винильными мономерами. Авторы считают возможным следующий механизм инициирования:



Подобная термическая обработка не снижает прочности исходных полимеров, а полученные привитые сополимеры по прочности превосходят исходные полимеры. При прививке полистирола к капроновому волокну оказалось возможным получить полистирольный слой на волокне, составляющий до 23,6 % от веса волокна. Обработкой волокна, несущего привитый полистирольный слой, кислотой удалось отделить полистирол в виде полой трубки; молекулярный вес привитого полистирола достигает 60 000—80 000<sup>225</sup>. Прививкой акриловой кислоты на пленки из лавсана<sup>226</sup> удалось повысить адгезию фотэмulsionии к лавсановой подложке, что представляет большой практический интерес, так как делает возможным понижение веса фото- и кинопленки без ухудшения механических свойств (по сравнению с фото- и кинопленкой на триацетилцеллюлозной основе).

Реакция переноса цепи использована для получения привитых сополимеров из стирола и полиэфира, синтезированного из адипиновой кислоты и дигидрофталевой кислоты [2,2-ди(бромметил)пропандиола-1,3]. Полимеризация стирола в присутствии этого полиэфира и перекиси бензоила дает смесь исходного полиэфира, полистирола и привитого сополимера<sup>43</sup>, которую разделяют методом селективного растворения: полистирол растворяют в циклогексане, а полиэфир — в ацетоне. Эфиролизом при помощи этилацетата привитые ветви полистирола отделяют от основной полиэфирной цепи. Определен молекулярный вес выделенного полистирола. Оказалось, что в изученном образце привитого сополимера на 23 000 эфирных элементарных единиц приходится одна полистирольная цепь с коэффициентом полимеризации 600. Константа реакции переноса равна  $40,5 \cdot 10^{-5}$  при 60°. Хард и Редел<sup>227</sup> получили при-

витые сополимеры сополимеризацией винильных мономеров (метилметакрилат, стирол, дихлорстирол и др.) в присутствии перекисей с полисилоксанами, содержащими винильные или аллильные группы. (Полисилоксаны, содержащие винильные группы, синтезируют гидролизом метилвинилдихлорсилана; аллилсодержащие полисилоксаны получают аналогичным образом.)

Приведенные литературные данные свидетельствуют о широком интересе, проявляемом к синтезу привитых сополимеров. Однако основное внимание (если говорить о химических методах синтеза) было до сих пор обращено на получение привитых сополимеров с использованием реакций переноса цепи и на синтезы, связанные с наличием (или введением) в основном полимере активных группировок, способных инициировать рост боковых цепей. Остальные химические методы синтеза привитых сополимеров изучены еще недостаточно. Мы полагаем, что расширение методов синтеза привитых сополимеров обогатит науку и практику большим числом новых полимерных материалов с необходимыми комплексами свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord. *Interchemical Rev.*, **15**, 91 (1956).
2. N. G. Gaylord, Там же, **16**, 3 (1957).
3. R. Hart, *Ind. chim. Belg.*, **21**, 1053 (1956).
4. R. Hart, Там же, **21**, 1193 (1956).
5. R. Hart, Там же, **21**, 1309 (1956).
6. R. Hart, Там же, **22**, 39 (1957).
7. E. H. Immergut, H. F. Magak, *Makromolek. Chem.*, **18/19**, 322 (1956).
8. G. Smets, *Ind. plast. mod.*, **9**, № 4, 43 (1957).
9. G. Smets, Там же, **9**, № 4, 52 (1957).
10. G. Smets, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, Spec. Issue, **22**, 264 (1957).
11. А. А. Берлин, сб. Успех химии и технологии полимеров, **2**, Госхимиздат, М., 1957, стр. 13.
12. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов, Методы получения и свойства привитых блок-полимеров, ВИНТИ, 1958.
13. В. В. Коршак, Усп. химии, **29**, 569 (1960).
14. М. С. Акутин, Хим. наука и пром., **2**, 585 (1957).
15. И. И. Радченко, Каучук и резина, № 7, 16, 1957.
16. G. Smets, Химия и технология полимеров, 1960, № 7—8, 186.
17. А. А. Берлин, Усп. химии, **27**, 94 (1958).
18. Г. Л. Слонимский, Хим. наука и пром., **4**, 73 (1959).
19. A. Chapiro, *Ind. plast. mod.*, **8**, № 9, 67 (1956).
20. A. Chapiro, Там же, **9**, № 1, 41 (1957).
21. A. Chapiro, Там же, **9**, № 2, 34 (1957).
22. G. Smets, R. Hart, *Fortschr. Hochpolym.—Forsch.*, **2**, 173 (1960).
23. A. Chapiro, *Chimie et ind.*, **76**, 754 (1956).
24. A. Chapiro, *J. Polymer Sci.*, **29**, 321 (1958).
25. A. Chapiro, *J. Polymer Sci.*, **34**, 439 (1959).
26. А. А. Берлин, Усп. химии, **29**, 1189 (1960).
27. W. J. Burlant, A. S. Hoffman, *Block and Graft Polymers*, Reinhold Publishing Corp, N. Y., 1960.
28. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950 г. стр. 339.
29. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомол. соед., **3**, 475 (1961).
30. R. B. Carlin, N. Shakespeare, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 876 (1946).
31. R. B. Carlin, D. L. Hufford, Там же, **72**, 4200 (1950).
32. G. Smets, M. Claesen, *J. Polymer Sci.*, **8**, 289 (1952).
33. R. Houtz, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1609 (1933).
34. P. Flory, Там же, **59**, 241 (1937).
35. G. Smets, L. Convent, X Van der Borght, *Makromolek. Chem.*, **23**, 162 (1957).
36. F. M. Merrett, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 759 (1954).
37. P. W. Allen, G. Aughey, C. G. Moore, J. Scanlan, *J. Polymer Sci.*, **36**, 55 (1959).
38. Y. Minoura, Y. Mori, M. Imoto, *Makromolek. Chem.*, **24**, 205 (1957).
39. G. V. Schulz, G. Hepgaci, S. Olive, *J. Polymer Sci.*, **17**, 45 (1955).
40. J. Potts и др., *Am. Chem. Soc. Meeting-in-Minature*, Яп. 1957; цит. по <sup>27</sup>.
41. R. A. Haynes, *J. Polymer Sci.*, **11**, 531 (1953).
42. А. А. Берлин, Л. В. Ступень, Б. И. Федосеева, Д. М. Яновский, *ДАН*, **121**, 644 (1958).
43. E. Schonfeld, I. Waltcher, *J. Polymer Sci.*, **35**, 536 (1959).

44. G. Smets, J. Schmetz, Bull. Soc. chim. Belg., **62**, 358 (1953).  
 45. J. Schmetz, G. Smets, Там же, **63**, 58 (1954).  
 46. T. Saigusa, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **33**, 126 (1955).  
 47. M. H. Jones, H. W. Melville, W. G. P. Robertson, Nature, **174**, 78 (1954).  
 48. T. G. Fox и др., J. Polymer Sci., **37**, 397 (1959).  
 49. M. S. Glückmann и др., Там же, **37**, 411 (1959).  
 50. J. R. Roland, L. M. Richards, Там же, **9**, 61 (1952).  
 51. G. Smets, A. Hergoghe, Makromolek. Chem., **17**, 189 (1956).  
 52. A. Vrancken, G. Smets, Там же, **30**, 197 (1959).  
 53. T. Saigusa, R. Oda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **34**, 56 (1956).  
 54. J. Le Bras, P. Compagnon, Rev. gen. caoutchouc, **24**, 241, 281 (1947).  
 55. J. Scanlan, Trans. Faraday Soc., **50**, 756 (1954).  
 56. P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Scanlan, Там же, **51**, 95 (1955).  
 57. P. W. Allen, F. M. Merrett, J. Polymer Sci., **22**, 193 (1956).  
 58. A. Banderet, W. Kobryner, С. г., **244**, 604 (1957).  
 59. W. Kobryner, A. Banderet, С. г., **245**, 689 (1957).  
 60. W. Kobryner, A. Banderet, Rev. gen. caoutchouc, **34**, 1017 (1957).  
 61. W. Kobryner, A. Banderet, J. Polymer Sci., **34**, 381 (1959).  
 62. W. Cooper, G. Vaughan, R. W. Maddeп, J. Appl. Polymer. Sci., **1**, 329 (1959).  
 63. D. Vargard, J. Polymer Sci., **22**, 213 (1956).  
 64. Y. Mogi и др., Kagaku (Tokyo), **27**, 415 (1957); С. А., **51**, 17230 (1957).  
 65. P. W. Allen, G. Auger, C. G. Moore, Y. Scanlan, J. Polymer Sci., **36**, 55 (1959).  
 66. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид. 70763 (1946).  
 67. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид. 73031 (1946).  
 68. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид. 68062 (1946).  
 69. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид. 72663 (1947).  
 70. А. А. Берлин и сотрудники, Авт. свид. 123312 (1948).  
 71. T. G. Fox, S. Gratch, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**, 367 (1953).  
 72. H. W. Coover, J. B. Dickey, Am. пат. 2649434 (1953). С. А., **47**, 10862 (1953).  
 73. H. Jones и др., Англ. пат. 71594; (1954); С. А., **49**, 2748 (1955).  
 74. T. E. Stanip, J. B. Dickey, Am. пат. 2649435 (1953); С. А., **47**, 10862 (1953).  
 75. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., **16**, 345 (1955).  
 76. R. Hayes, Там же, **13**, 583 (1954).  
 77. T. Alfrey, C. Lewis, Там же, **4**, 767 (1949).  
 78. J. F. Voeks, Там же, **18**, 123 (1955).  
 79. А. А. Берлин, И. Ф. Богданов, Ж. общ. химии, **17**, 1699 (1947).  
 80. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, Там же, **21**, 1267 (1951).  
 81. M. Magat, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan, 1954; Ricerca Sci., **25**, supplement p. 503 (1955).  
 82. K. Nomura, K. Nagai, O. Nishiura, Chem. High. Polymers (Japan), **6**, 479 (1949); С. А., **46**, 1291 (1952).  
 83. S. Okamura, S. Ohara, E. Nakanishi, Chem. High Polymers (Japan), **1**, 79 (1944); С. А., **44**, 5145 (1950).  
 84. M. C. de Wilde, Industrie chim. Belg., **20**, № special, 374 (1955).  
 85. G. Tasset, G. Smets, J. Polymer Sci., **12**, 517 (1954).  
 86. G. van Paesschen, G. Smets, Bull. soc. chim. Belg., **64**, 173 (1955).  
 87. F. M. Merrett, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan, 1954; Ricerca Sci., **25**, supplement p. 279 (1955).  
 88. G. F. Bloomfield, P. M. Swift, J. Appl. Chem. (London), **5**, 609 (1955).  
 89. R. Hill, Rubber and Plastics Age, **35**, 170 (1954).  
 90. C. C. Mepon, S. L. Karig, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 372 (1959).  
 91. А. А. Берлин, А. Ф. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высоко-мол. соед., **2**, 1188 (1960).  
 92. P. W. Allen и др., J. Polymer Sci., **36**, 55 (1959).  
 93. P. M. Swift, J. Appl. Chem. (London), **8**, 803 (1958).  
 94. Г. Л. Юхновский, А. В. Чернобай, Авт. свид. 118976.  
 95. В. Н. Котрелев, М. С. Акутин, Пласт. массы, 1959, № 3, 5.  
 96. А. А. Берлин, И. А. Ханукаева, Каучук и резина, 1960, № 6, 20.  
 97. O. Seizo, Y. Takao, Chem. High Polymers (Japan), **15**, 165 (1958).  
 98. M. L. Miller, Canad. J. Chem., **36**, 303 (1958).  
 99. E. H. Gleason, M. L. Miller, G. F. Sheats, J. Polymer Sci., **38**, 133 (1959).  
 100. V. E. Shashoua, K. E. van Holde, Там же, **28**, 395 (1958).  
 101. M. Miller, C. Rauhut, J. Colloid Sci., **14**, 524 (1959).  
 102. А. А. Берлин, J. Polymer Sci., **34**, 371 (1959).  
 103. S. H. Rippel, V. Wicherley, Plastics (London), **22**, 27, 242, 456, 503 (1957).  
 104. А. А. Берлин, И. А. Ханукаева, Тяжелая пром. Подмосковья, **3**, 14 (1959).  
 105. Y. Landier, P. Lebel, Франц. пат. 1101682; С. А., **53**, 14569 (1959).  
 106. Англ. пат. 791453 (1958); С. А., **52**, 14210 (1958).  
 107. Итал. пат. 530825.  
 108. Итал. пат. 581077.  
 109. J. Hicks, H. Melville, J. Polymer Sci., **12**, 461 (1954).  
 110. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, International Symposium on Macromolecular

- Chemistry, Milan, 1954; *Ricerca Sci.*, **25**, supplement p. 291 (1955).
111. J. A. Manson, L. H. Cragg, *Canad. J. Chem.*, **36**, 858 (1958).
112. P. Lebel, *J. Polymer Sci.*, **34**, 458 (1959).
113. G. Riess, A. Bandéret, *Kunststoffe — Plastics*, **5**, № 1, 5 (1958).
114. Франц. пат. 1175699 (1959); С. А., **54**, 16027 (1960).
115. L. Valentine, B. Chapman, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan, 1954; *Ricerca Sci.*, **25**, supplement p. 276 (1955).
116. W. Hahn, A. Fischer, *Makromolek. Chem.*, **21**, 77 (1956).
117. T. Otsu, *J. Polymer Sci.*, **26**, 236 (1957).
118. W. Hahn, H. Lechtenböhmer, *Makromolek. Chem.*, **16**, 50 (1955).
119. G. Natta, G. Beati, F. Severini, *J. Polymer Sci.*, **34**, 685 (1959).
120. P. Lebel, Thesis, Paris, 1957;
121. P. Lebel, *Rubber Age*, **82**, 692 (1958).
122. P. Lebel, *Rubber and Plastics Age*, **39**, 65 (1958).
123. Y. Landler, P. Lebel, Simposium über Makromoleküle, Wiesbaden, Oktober 1959, Kurzmitteilungen, IV, A2.
124. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Т. И. Патрикеева, В. А. Кагин, Высокомол. соед., **3**, 292 (1961).
125. В. А. Кагин и сотрудники, Там же, **1**, 114 (1959).
126. В. А. Кагин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Там же, **1**, 1547 (1959).
127. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Там же, **1**, 1101 (1959).
128. T. Saigusa, T. Nozaki, R. Oda, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **57**, 233, (1954).
129. T. Saigusa, T. Nozaki, R. Oda, Там же, **57**, 243 (1954).
130. W. Hahn, A. Fischer, *Makromolek. Chem.*, **16**, 36 (1955).
131. G. Delzenne, G. Smets, Там же, **18/19**, 82 (1956).
132. W. J. Burlant, D. H. Green, *J. Polymer Sci.*, **28**, 252 (1958).
133. M. Magat, A. Chapiro, J. Sebban, *J. Chem. Phys.*, **25**, 709 (1955).
134. G. Smets, A. Poot, M. Miller, J. P. Bex, *J. Polymer Sci.*, **34**, 287 (1959).
135. G. Riess, A. Bandéret, *Bull. Soc. chim.*, 1959, **51**, 733.
136. H. Mark, *Text. Res. J.*, **23**, 294 (1954).
137. H. Mark, *Angew. Chem.*, **67**, 53 (1955).
138. J. A. Manson, L. H. Cragg, Там же, **67**, 332 (1955).
139. M. H. Jones, H. W. Melville, W. G. P. Robertson, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan, 1954; *Ricerca Sci.*, **25**, supplement p. 271 (1955).
140. D. J. Metz, R. B. Mesrobian, *Government Research Report P. B.*, 118306 (1954).
141. S. Axelrod, U. S. Department of Commerce, Office of Technical Services, P. B. 131295, September 1956; цит. по<sup>27</sup>.
142. М. Лазар, Ю. Павлинец, З. Маняsek, М. Мичко, Д. Берек, Высокомол. соед., **3**, 943 (1961).
143. З. Маняsek, Д. Берек, М. Мичко, М. Лазар, Ю. Павлинец, Там же, **3**, 1104 (1961).
144. W. Burlant, C. Taylor, *SPE Journal*, **14**, N 10, 49 (1958).
145. И. Ландлер, П. Лебель, Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 101.
146. Y. Landler, P. Lebel, Франц. пат. 1161824 (1956); С., 1959, 17527.
147. Франц. пат. 1172920; Bull. off. progr. Ind., N 3890 (1958).
148. Франц. пат. 1177898; Bull. off. propr. Ind., N 3897 (1959).
149. K. Wasaburo, T. Shigeki, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **80**, 780, A57 (1959).
150. М. Лазар, Р. Радо, Ю. Павлинец, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 214.
151. Н. А. Платэ, Кандидатская диссертация, МГУ им. Ломоносова, 1960.
152. В. А. Кагин, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомол. соед., **3**, 299 (1961).
153. И. Ландлер, П. Лебель, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 191.
154. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, А. Х. Хакимова, А. Б. Зезин, Высокомол. соед., **2**, 1575 (1960).
155. R. J. Orr, H. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3273 (1956).
156. J. R. Urwin, *J. Polymer Sci.*, **27**, 580 (1958).
157. F. T. Wall, T. J. Swoboda, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 919 (1949).
158. R. J. Orr, H. L. Williams, Там же, **79**, 3137 (1957).
159. G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polymer Sci.*, **31**, 242 (1958).
160. Франц. пат. 1174149; Bull. off. progr. Ind., N 3892, 1958.
161. L. Valentine, B. Chapman, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Milan, 1954; *Ricerca Sci.*, **25**, supplement p. 278 (1955).
162. J. Blanchette, L. Nielsen, *J. Polymer Sci.*, **20**, 317 (1956).
163. G. S. Whitby, *Ind. and Engng. Chem.*, **47**, 806 (1955).
164. J. van Alphen, *Proc. Third Rubber Tech. Conf.*, 670 (1954); цит. по<sup>18</sup>.
165. J. Schmetz, G. Smets, *Bull. soc. chim. Belg.*, **63**, 59 (1954).
166. A. Hunyari, H. Reichert, *Faserforsch. und Textiltechnik*, **6**, 442 (1955).
167. A. Hunyari, A. Rothe, Там же, **8**, 99, 143, 179 (1957).
168. W. Crouch, J. A. Shotton, *Ind. and Engng. Chem.*, **47**, 2091 (1955).

169. H. C. Haas, P. M. Kamath, N. W. Schuler, *J. Polymer Sci.*, **24**, 85 (1957).  
 170. P. H. Plesch, *Chem. & Ind.*, 1958, 954.  
 171. G. Kockelbergh, G. Smets, *J. Polymer Sci.*, **33**, 227 (1958).  
 172. W. Jurglein, R. Freeman, *ASTJA Rept. AD 226101*, July 1959; ци. по 27.  
 173. П. Ремпел, В. И. Волков, Ж. Парро, Ш. Садрон, Высокомол. соед., **2**, 1521 (1960).  
 174. R. Graham, *J. Polymer Sci.*, **24**, 367 (1957).  
 175. P. Weiss, J. F. Gerecht, I. J. Krems, Там же, **35**, 343 (1959).  
 176. W. Кегл, R. C. Schulz, D. Вгаун, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 166.  
 177. R. C. Schulz, *Kunststoffe — Plastics*, **6**, 32 (1959).  
 178. S. G. Cohen, H. C. Haas, H. Slotnick, *J. Polymer Sci.*, **11**, 193 (1953).  
 179. B. A. Ripley-Duggan, Аngl. пат. 771926; С. А., **51**, 10960 (1957).  
 180. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, И. В. Журавлева, П. Н. Грибкова, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 184.  
 181. R. Stroh, J. Ebersberger, Пат. ФРГ 925130 (1955); С. А., **50**, 12545 (1956).  
 182. P. J. Flory, Ам. пат. 2524045 (1950); С. А., **45**, 901 (1951).  
 183. C. B. Chapman, L. Valentine, *J. Polymer Sci.*, **34**, 319 (1959).  
 184. O. Wichterle, V. Gregor, Там же, **34**, 309 (1959).  
 185. И. А. Туторский, З. Смелый, Б. А. Догадкин, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 224.  
 186. И. А. Туторский, З. Смелый, Б. А. Догадкин, Высокомол. соед., **1**, 1652 (1959).  
 187. L. Valentine, *Fibres*, **16**, 12 (1955).  
 188. Пат. ФРГ 925130 (1955); С. А., **50**, 12545 (1956).  
 189. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1336.  
 190. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, *Acta chimica Sinica*, **25**, 124 (1959).  
 191. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Высокомол. соед., **1**, 1566 (1959).  
 192. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Там же, **1**, 1733 (1959).  
 193. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Там же, **2**, 947 (1960).  
 194. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Там же, **2**, 1010 (1960).  
 195. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Там же, **2**, 1717 (1960).  
 196. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция III, стр. 236.  
 197. Цзэн Хань-мин, Диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1961.  
 198. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., **3**, 1415 (1961).  
 199. Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе, Там же, **4**, 452 (1962).  
 200. Цзэн Хань-мин, Г. Т. Колесников, Там же, **3**, 919 (1961).  
 201. Г. С. Колесников, Г. Т. Гургенидзе, Сообщ. АН Груз. ССР, **28**, 297 (1962).  
 202. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., **2**, 1870 (1960).  
 203. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Там же, **3**, 1210 (1961).  
 204. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Там же, **3**, 637 (1961).  
 205. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, А. С. Лебедева, Там же, **3**, 1117 (1961).  
 206. Цзэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Там же, **4**, 130 (1962).  
 207. Polaroid Corp., Бельг. пат. 538048 (1955); С., **1960**, 10084.  
 208. H. C. Haas, S. G. Cohen, A. C. Ogleby, E. R. Karlin, *J. Polymer Sci.*, **15**, 427 (1955).  
 209. S. Sonnerup, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 467 (1956).  
 210. С. Р. Рафиков, Г. Н. Челнокова, П. Н. Грибкова, Высокомол. соед., **1**, 378 (1959).  
 211. Б. В. Петухов, А. Б. Пакшвер, Коллоидн. ж., **18**, 741 (1956).  
 212. A. Nuessle, R. Crawford, *Textile Res. J.*, **23**, 462 (1953).  
 213. D. Coleman, *J. Polymer Sci.*, **14**, 15 (1954).  
 214. M. Sela, E. Katchalski, M. Gehatia, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 746 (1956).  
 215. E. Katchalski, Химия и технолог. полимеров, 1960, № 7—8, 49.  
 216. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Авт. свид. 116268 (1959).  
 217. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 651.  
 218. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, *ДАН* **122**, 609 (1958).  
 219. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **1**, 1364 (1959).  
 220. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Там же, **1**, 1573 (1959).  
 221. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Там же, **1**, 1604 (1959).  
 222. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Там же, **2**, 957 (1960).  
 223. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Авт. свид. 131084 (1960).  
 224. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Высокомол. соед., **3**, 1462 (1961).  
 225. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина, Там же, **3**, 1655 (1961).  
 226. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, М. А. Школина и др., Там же, **4**, 1462 (1961).  
 227. D. T. Hurd, G. T. Roedel, *Ind. and Engng. Chem.*, **40**, 2078 (1948).